PHYSIKALISCHE ZEITSCHRIFT

vereinigt mit dem

JAHRBUCH DER RADIOAKTIVITÄT UND ELEKTRONIK

Nr. 14 — 15. Juli 1935. Redaktionsschluß für Nr. 16 am 1. August 1935. — 36. Jahrgang

INHALT:

Abhandlungen:

L. Graf und R. Jaeger, Über die Verteilung der Strahlenhärte um ein Phantom bei verschiedenen Strahlenqualitäten. S. 483.

H. Fränz und C. Weiß, Die Ermittlung der Eigenabsorption bei der Gehaltsbestimmung schwach radiumhaltiger Substanzen nach der γ-Strahlenmethode. S. 486.

L. Graf, Kinetik und Mechanismus der allotropen Umwandlung im System Palladium-Kupfer. Mit Tafel X, XI und XII. S. 489.

W. Schade, Über das elektrische Verhalten der Sperrschicht am Bleisulfid. Mit Tafel XIII, XIV und XV. S. 499.

S. Dobiński, Über den Einfluß eines elektrischen Feldes auf die Viskosität von Flüssigkeiten. S. 509.

Besprechungen:

H. Blasius, Mechanik III. Teil: Kinematik, Dynamik, Hydraulik. S. 513.

Röntgenoskopie und Elektronoskopie von dispersen Systemen, Fäden, Filmen und Grenzschichten. Sonderheft der Kolloid-Zeitschrift Bd. 69, Heft 3. S. 513.

Röntgens Briefe an Zehnder. S. 513.

Nachrichten. S. 514.

ABHANDLUNGEN.

Über die Verteilung der Strahlenhärte um ein Phantom bei verschiedenen Strahlenqualitäten.

Von L. Graf und R. Jaeger.

Mitteilung aus der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt.

Durchsetzt ein inhomogenes Röntgenstrahlbündel einen ausgedehnten Streukörper, wie es bei der therapeutischen Anwendung der Röntgenstrahlen der Fall ist, so ergibt sich eine Dosis- und Härteverteilung, die sich infolge der verwickelten Zusammenhänge von Absorption und Streuung nicht voraussagen läßt, sondern nur an Hand experimenteller Ergebnisse übersehen werden kann.

Über die Streustrahlung selbst herrschte vor der Entdeckung des Comptoneffektes die Ansicht, daß im Falle einer homogenen Primärstrahlung die Streustrahlung ebenfalls homogen und von der gleichen Härte wie die Primärstrahlung ist. Im Falle einer inhomogenen Strahlung in einem ausgedehnten Phantom mußte nach dieser Anschauung infolge des mit zunehmender Härte zunehmenden Überwiegens der Streustrahlung gegenüber der Absorption die Streustrahlung im Mittel härter sein als die Primärstrahlung.

Bucky[1]) versuchte auf diesen Gedanken eine Methode der Homogenisierung zu gründen, bei welchem die Einengung des Spektrums auf der kurzwelligen Seite durch ein Streufilter bewirkt werden sollte. Er ging dabei von der irrigen Annahme aus, daß der Streukoeffizient mit zunehmender Wellenlänge abnähme. Die Entdeckung des Comptoneffektes brachte auch für die Fragen der Strahlenverteilung im durchstrahlten Medium ganz neue Erkenntnisse. Friedrich und Bender[1]) sowie Rajewsky[2]) haben gezeigt, daß der Comptoneffekt bei ausgedehnten Phantomen eine nicht unerhebliche Erweichung der Strahlung bewirkt. Goldhaber[3]) hat 1928 mit harten Röntgenstrahlen und niederatomigem Streukörper diese Untersuchungen erweitert und die früheren Befunde bestätigt.

In der Praxis liegen stets ausgedehnte Streukörper vor, so daß man es nicht mit dem theoretischen Fall des einzelnen Comptonprozesses zu tun hat, sondern mit einer außerordentlich großen Zahl miteinander verketteter Einzelvorgänge. Während die theoretische Richtungsverteilung der Streustrahlenintensität und der Strahlenhärte[4]) eine ausgeprägte Unsymmetrie zeigt, werden durch die Überlagerung einer großen Anzahl von Einzelprozessen diese Unsymmetrien mehr oder weniger verwischt. Außerdem muß man aus den Versuchsergebnissen an ausgedehnten Streukörpern auf einen mehrfachen Comptoneffekt schließen, worauf zuerst Rajewsky (l. c.) hinwies.

1) Bucky, 13. Kongreß der D. R. G. 1922, Kongreßheft, S. 181.

1) Friedrich u. Bender, Strahlenther. **19**, 731, 1925; Friedrich u. Goldhaber, Zeitschr. f. Phys. **44**, 700, 1927.

2) Rajewsky, Fortschr. a. d. Geb. d. Röntgenstrahlen **35**, H. 2, 1926.

3) Goldhaber, Strahlenther. **30**, 544, 1928.

4) P. A. M. Dirac, Proc. Roy. Soc. London (A) **111**, 405, 1926; W. Gordon, Zeitschr. f. Phys. **40**, 117, 1927.

Bei überharten Strahlen fanden Herrmann und Jaeger[1]) eine ganz beträchtliche Erweichung durch die Streuung, die über das von Rajewsky beobachtete Maß noch hinausging.

Die vorliegende Arbeit faßt Messungen an weichen und harten Strahlen zusammen. Dadurch wird das Gesamtbild der Härteverteilung abgerundet. Zugleich finden die scheinbaren Widersprüche zwischen der alten und der derzeitigen Anschauung ihre Klärung.

Die Meßanordnung ist so eingerichtet, daß im geometrischen Bereich des direkten Strahlenbündels die Streustrahlung von der direkten Primärstrahlung möglichst getrennt und ihre Härte für sich allein gemessen wird.

Die meisten Messungen wurden mit wellenlängen- und richtungsunabhängigen Kleinkammern ausgeführt[2]). Nur für die weicheren Strahlen (unterhalb einer Kupferhalbwertschicht von 0,2 mm Kupfer) wurde eine kleine Universalkammer[3]) verwendet und im Interesse einer möglichst guten Wellenlängenunabhängigkeit auf völlige Richtungsunabhängigkeit verzichtet. Will man im Bereich des direkten Strahlenkegels messen, so ist die richtige Aufstellung der Kleinkammer und des Bleischutzes wohl zu überlegen.

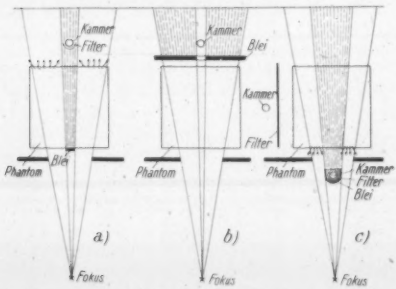


Abb. 1. Gegenseitige Lage von Strahlenfokus, Ionisierungskammer und Phantom.

Abb. 1 zeigt schematisch die verschiedenen Möglichkeiten der Kammeraufstellung: Soll nur die Streustrahlung hinter dem Phantom gemessen werden, so muß, wie es Abb. 1a zeigt, auf der dem Fokus zugewandten Seite des Phantoms ein Bleistück so angebracht sein, daß die Kammer im Röntgenschatten liegt. Die Abmessungen der Abb. 1 weichen insofern von den tatsächlichen Verhältnissen ab, als der Schatten im Verhältnis zum Strahlenbündel und zur Größe des Wasserphantoms viel schmäler war. Da es im vorliegenden Falle nur auf eine Bestimmung der Qualität der Streustrahlung und nicht auf die Quantität ankam, war die damit verknüpfte Verminderung des bestrahlten Volumens des Phantoms zu vernachlässigen. Wesentlich ist, daß die zur Bestimmung der HWS. verwendeten Filter ebenfalls im Schatten liegen. Wird das Filter noch von der direkten Strahlung getroffen, so kann durch die von ihm ausgehende Streustrahlung das Meßergebnis stark gefälscht werden. Die Filter wurden daher im Falle a und c, wie es die Abb. 1 andeutet, im Halbbogen um die Kammer gelegt, wobei durch zusätzliche *Al*- und Papierfilter kontrolliert wurde, daß durch Filterstrahlung kein Meßfehler entstand. Im Gegensatz hierzu fällt in der Anordnung 1b nur die direkte, durch das Phantom hindurchgehende Strahlung unter fast völliger Ausschaltung der Streustrahlung auf die Kammer. Dies wird durch Aufstellung einer Bleiblende hinter dem Phantom erreicht. Abb. 1c zeigt zwei weitere Fälle: Bei der seitlichen Stellung der Kammer muß dafür gesorgt werden, daß keine direkte Strahlung auf die Kammer fällt. Bei der Stellung der Kammer zwischen Fokus und Phantom im direkten Strahlengang ist die Kammer durch ein dickes, halbzylindrisches, an den Stirnflächen so weit wie möglich geschlossenes Bleistück gegen direkte Strahlung geschützt. Sie erhält von dem von der direkten Strahlung getroffenen Teil des Phantoms nur die nach rückwärts gerichtete Streustrahlung, deren Halbwertschicht wie oben bestimmt wird. Es läßt sich somit die Streustrahlung getrennt von der direkten Strahlung messen. Die weichste Strahlung ergibt sich nach Anordnung 1a, bei der nur die Streustrahlung gemessen wird, die härteste nach Anordnung 1b, bei der nur die aus dem Phantom austretende direkte Strahlung erfaßt wird. Einen Zwischenwert erhält man, wenn direkte Strahlung und Streustrahlung zugleich auf die Kammer einwirken.

Ergebnisse.

Die Meßergebnisse mit drei Strahlenqualitäten, die von einer Röntgenapparatur in Liebenowschaltung (Stabilivolt) erzeugt wurden, zeigt Abb. 2. Die Meßwerte sind im Polardiagramm aufgetragen, die Größe der Halbwertschicht ist also immer von dem Mittelpunkt aus auf dem Radius abzulesen. Die zusammengehörigen Werte der drei primären Strahlenqualitäten von 100 kV ohne Filter, 150 kV bei 0,5 mm *Cu* und 190 kV bei 1 mm *Cu* sind durch gleiche Schraffierung gekennzeichnet. Wenn die Messungen auch nur einige Beispiele aus einer Fülle von Variationsmöglichkeiten darstellen, so

1) H. Herrmann u. R. Jaeger, Strahlenther. **45**, 380, 1932.
2) H. Behnken u. L. Graf, Physik. Zeitschr. **35**, 317–320, 1934 (H. 8).
3) R. Jaeger, Physik. Zeitschr. **35**, 184, 1934.

kommt doch alles Wesentliche zur Geltung: Bei den beiden härteren Strahlenarten ist die gestreute Strahlung um vieles weicher als die direkte und hat rings um das Phantom, auch in der Richtung des einfallenden, bzw. austretenden Strahles, nahezu die gleiche Härte, d. h. die

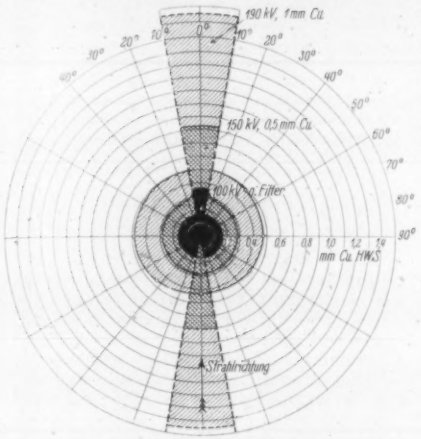


Abb. 2. Verteilung der Strahlenhärte in Millimeter *Cu*-Halbwertschicht um ein Wasserphantom 20 × 20 × 20 cm bei 100 kV ohne Filter, 150 kV und 0,5 mm-*Cu* sowie 190 kV und 1 mm-*Cu*.

HWS. wird im Polarkoordinatendiagramm fast als Kreis dargestellt. Daraus geht hervor, daß die bei dem Einzelstreuprozeß stark ausgeprägte Richtungsabhängigkeit der Härte der gestreuten Strahlung bei einem genügend großen Phantom infolge des mehrfachen Streuprozesses fast völlig verwischt wird. Gelangt man in den direkten Strahlenkegel hinein, so addiert sich hier zu der gestreuten Strahlung die direkte Strahlung. Dementsprechend springt die Härte im Bereich des direkten Strahlenganges plötzlich auf einen wesentlich höheren Wert, wie es die Abb. 2 deutlich zeigt. Den Höchstwert der Härte erhält man bei Messung der direkten Strahlung hinter dem Phantom.

Ein weiterer Befund ist der, daß sich die Verhältnisse von einer bestimmten Strahlenqualität an umkehren, d. h. bei 100 kV ohne Filter ist die gestreute Strahlung härter als die direkte Strahlung vor dem Phantom. Dies ist dadurch bedingt, daß die gestreute Strahlung innerhalb des Phantoms so stark gehärtet wird, daß die Erweichung durch den Comptoneffekt schließlich aufgehoben oder sogar überkompensiert wird. Die gestreute Strahlung hat bei 190 kV ohne Filter eine HWS. von 0,17 mm *Cu*, während die direkte Strahlung vor dem Phantom nur 0,05 mm *Cu* HWS. hat. Die Härtung durch das Phantom in Richtung der Strahlen ist so groß, daß die HWS. auf 9,36 mm *Cu* ansteigt. Um die Meßergebnisse noch in anderer Form darzustellen, wurden in Abb. 3 die Halbwertschichten der seitlichen Streustrahlung und der Strahlung hinter dem Phantom als Funktion der HWS. der direkten Strahlung vor dem Phantom aufgetragen. Dabei wurden auch die früheren Ergebnisse von Herrmann und Jaeger mit verwendet, so daß sich die Messungen bis zu einer HWS. von etwa 4,5 mm *Cu* erstrecken.

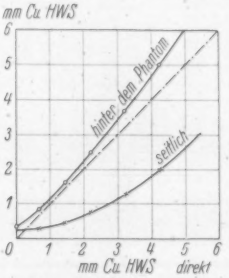


Abb. 3. Die Halbwertschicht der seitlich gestreuten Strahlung und der Strahlung hinter dem Phantom in Abhängigkeit von der Härte der direkten Strahlung.

Aus den Werten der Abb. 3 läßt sich Abb. 4 ableiten, die ein noch anschaulicheres Bild über die Erweichung der Strahlung ergibt. Dort ist wiederum als Funktion der HWS. der direkten Strahlung das Verhältnis der HWS. von direkter Strahlung zu der HWS. der seitlich gestreuten Strahlung aufgetragen. Die Größe 1 auf der Ordinate bedeutet, daß beide Halbwertschichten gleich groß sind; wie man sieht, ist das bei den vorliegenden Bedingungen etwa für eine HWS.

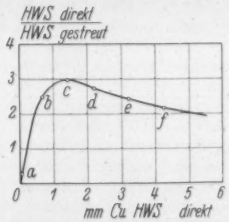


Abb. 4. Das Verhältnis der Halbwertschicht der direkten Strahlung zu der Halbwertschicht der gestreuten Strahlung in Abhängigkeit von der direkten Strahlung.

von 0,25 mm *Cu* der Fall. Bei der Strahlung 3 ist die Erweichung am größten, entsprechend einem Faktor 3. Der weitere Abfall nach härteren Strahlen hin hängt wahrscheinlich damit zusammen, daß die Primärstrahlung bei 500 kV und 1 mm *Cu* bedeutend inhomogener ist als bei 190 kV und dem gleichen Filter. Dadurch läßt es sich erklären, daß die Erweichung nicht weiterhin zunimmt oder gleich bleibt, denn die überwiegenden weichen Anteile der Strahlungen *d*, *e* und *f* werden innerhalb des Phantoms durch Absorption geschwächt. Dieser Effekt ist hier von minderer Bedeutung.

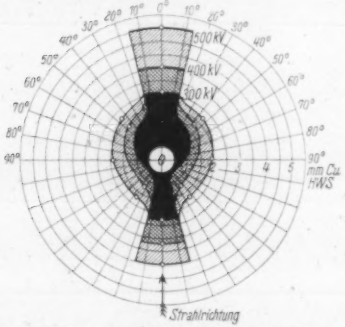


Abb. 5. Verteilung der Strahlenhärte um ein Phantom zwischen 300 kV und 500 kV Röhrenspannung (nach früheren Messungen von Herrmann und Jaeger).

Die Ergebnisse der vorliegenden Messung haben uns veranlaßt, die in Polarkoordinaten aufgetragenen Meßwerte von Herrmann und Jaeger, die in der Originalarbeit an den Stellen des Überganges von der direkten Strahlung in die Streustrahlung in falscher Weise miteinander verbunden worden waren, in Abb. 5 neu aufzutragen und sie in ähnlicher Weise zu veranschaulichen, wie das für die harten Strahlen in Abb. 2 gemacht wurde.

Zusammenfassung.

Messungen der Verteilung der Strahlenhärte um ein Wasserphantom mit den Abmessungen $20 \times 20 \times 20$ cm wurden in der Weise ausgeführt, daß die HWS. der direkten und der gestreuten Strahlung möglichst getrennt bestimmt wurden. Dabei zeigte sich, daß die gestreute Strahlung infolge mehrfachen Comptonprozesses um vieles weicher ist als die direkte, und sich ihre Härte um das ganze Phantom herum bei harten Strahlen nur wenig ändert. Die beim Einzelprozeß auftretende starke Richtungsabhängigkeit bei dem Streuvorgang tritt bei einem hinreichend großen Phantom nicht mehr in Erscheinung. Durch die Absorption der Strahlung im Phantom selbst kann die gestreute Strahlung härter werden als die primäre (100 kV, ohne Filter). Bei 190 kV und 1 mm *Cu* beträgt die HWS. in Millimeter *Cu* der gestreuten Strahlung nur $^1/_3$ von der HWS. der direkten Strahlung.

(Eingegangen 10. Mai 1935.)

Die Ermittlung der Eigenabsorption bei der Gehaltsbestimmung schwach radiumhaltiger Substanzen nach der γ-Strahlenmethode.

Von Hans Fränz und Carlfriedrich Weiß.

Mitteilung aus der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt.

Einleitung. Die Ermittlung des Radiumgehaltes schwach radioaktiver Substanzen ist eine oft gestellte Aufgabe der meßtechnischen Praxis. In der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt wird mit bestem Erfolg seit langer Zeit zu diesem Zweck ein von Bothe[1]) konstruiertes Instrument benutzt, mit dem die Gammastrahlung der Substanz gemessen wird. Die von Bothe bereits geschilderten Vorzüge dieses Instruments – allseitige Ausnutzung der Strahlung, konstante natürliche Zerstreuung, kleine Kapazität und hohe Empfindlichkeit – erlauben eine bequeme Messung der aus der Substanz austretenden Strahlung bis herab zu 10^{-2} mg Radiumäquivalent mit 1 Proz. Genauigkeit. Selbst Strahlungsintensitäten von 10^{-4} mg Äquivalent können noch leidlich genau ermittelt werden. Die hohe Meßgenauigkeit beruht darauf, daß ein exakter Vergleich mit einem punktförmigen Standardpräparat möglich ist. Zu diesen Vorzügen gesellt sich nun eine von uns jetzt gefundene allgemeine einfache Abhängigkeit der Eigenabsorption der γ-Strahlung in der Substanz von der Schüttdichte der Substanz und eine strenge Proportionalität von Absorption und Schichtdicke. Dadurch wird eine genaue Ermittlung der recht hohen Eigenabsorption[2]) in schwereren Substanzen möglich. Da die jetzt in der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt benutzte, im Jahre 1921 von Bothe aufgestellte neuere Konstruktion des Botheschen Meßinstruments noch nicht veröffentlicht worden ist, werde zunächst die Meßanordnung kurz beschrieben[3]).

1) W. Bothe, Physik. Zeitschr. **16**, 33, 1915.

2) Diese kann in den oft in der Praxis vorkommenden schwereren Rohkonzentraten bis zu 25 Proz. betragen.

3) Eine ganz ähnliche Konstruktion wurde von N. E. Dorsey angegeben, Journ. Opt. Soc. Amer. **6**, 633, 1922.

Meßanordnung. Das Instrument besteht aus einer großen zylindrischen Ionisationskammer (Abb. 1). In den von allen Seiten verschlossenen Zylinder A aus Zinkblech (Höhe 40 cm, Durchmesser 40 cm) ragt, metallisch mit A verbunden, in der Achse ein zylindrisches Messingrohr B von 3 mm Wandstärke und 28 mm lichter Weite hinein. Der äußere Zylinder und also auch das Rohr B sind geerdet. Zwischen den beiden Zylindern befindet sich ein zylindrisches Drahtnetz C,

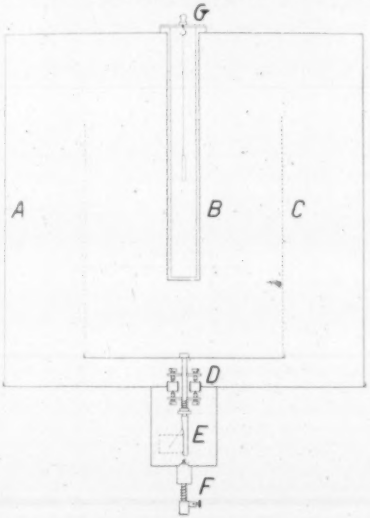


Abb. 1.

das von dem Bernsteinstück D getragen, also gegen die Zylinder isoliert ist. Mit dem Drahtnetz verbunden ist das Goldblattsystem E und die Aufladevorrichtung F. Mit dieser Anordnung ist Sättigung vorhanden bis zur größten Aktivität, die sich gerade noch messen läßt (0,2 mg). Das Rohr B dient zur Aufnahme der zu untersuchenden Substanz, die in einem Glasrohr eingeschmolzen wird. Das Glasrohr wird beim Zuschmelzen zweckmäßig mit einer Öse versehen und an einem Häkchen des Deckels G aufgehängt. Das Rohr hat bei sehr schwach aktiven Materialien etwa 24 mm inneren Durchmesser und füllt so praktisch die ganze zur Verfügung stehende Weite des inneren Zylinders B aus oder ist von kleinerem äußeren Durchmesser als die lichte Weite von B. Jedenfalls ist es aber in der Zylinderachse symmetrisch zum Mittelpunkt aufgehängt. Verglichen wird die aus der Substanz austretende Strahlung mit der aus einem praktisch punktförmigen Standardpräparat austretenden, wobei das Standardpräparat in der Mitte der Zylinderachse aufgehängt wird. Bei dieser Anordnung heben sich, wie Bothe gezeigt hat, gerade die Korrektionen auf, die aus der räumlichen Verteilung der aktiven Substanz über das ganze Innere des Zylinders resultieren. Man kann also in guter Näherung die Ausdehnung der Substanz vernachlässigen.

Die Absorption und ihre Bestimmung durch Variation der Schichtdicke. Die austretende Strahlung läßt sich, wie schon in der Einleitung gesagt, leicht sehr genau messen. Was aber interessiert, ist ja der Radiumgehalt. Die Absorption, die die Gammastrahlen in der Substanz erleiden, ist aber schon bei kleinen Schüttdichten beachtlich und steigt bei größeren Dichten sehr stark an. Das bisherige, etwas kursorische Verfahren der Absorptionsermittlung[1]) bringt besonders bei hohen Dichten eine so große Unsicherheit in die Gehaltsbestimmung ein, daß die vorzügliche Meßgenauigkeit des Instruments nicht ausgenutzt wird. Wir entschlossen uns daher, die Absorption bei einer Reihe verschiedener radiumhaltiger Substanzen mit verschiedener Dichte exakt zu bestimmen. Das geschah in der Weise, daß die Aktivität als Funktion der Schichtdicke der Substanz gemessen und auf die Schichtdicke Null extrapoliert wurde.

Von einem Rohkonzentrat (Gehalt $1{,}17 \cdot 10^{-3}$ mg Radium pro Gramm Substanz) wurden genau abgewogene Mengen in eine Reihe von Glasrohren mit steigendem Durchmesser eingeschmolzen und deren Aktivität nach Erreichung des radioaktiven Gleichgewichtes mehrfach gemessen. Die gemessenen und um die bekannte Absorption in der Glaswandung korrigierten Aktivitäten ergeben nach Division durch die eingeschmolzenen Mengen die scheinbaren, d. h. durch Absorption in der Substanz verkleinerten Radiumgehalte pro Gramm Substanz. Abb. 2 zeigt die so gemessenen Werte des Gehalts als Funktion der Schichtdicke. Aufgetragen ist als Abszisse der innere Radius der Rohre in Millimeter, als Ordinate der zugehörige gefundene scheinbare Gehalt. Die Meßpunkte streuen unsystematisch innerhalb der Fehlergrenzen von $\pm$ 1 Proz. um eine Gerade. Dieses Resultat macht die Extrapolation auf die Schichtdicke o zwangsläufig. Man erhält also als wahren Radiumgehalt den Zahlenwert des Schnittpunktes der Geraden mit der Ordinatenachse. Bei diesem Verfahren fällt jede eigentliche Unsicherheit in der Ermittlung der Absorption weg und man erhält den Gehalt der Substanz direkt mit einer Genauigkeit, die im allgemeinen die eines einzelnen Meßpunktes übertreffen wird.

1) A. a. O.

Solche Meßreihen wurden mit verschiedenen Rohkonzentraten verschiedener Dichte durchgeführt und immer ergab sich eine lineare Abhängigkeit der gemessenen Aktivität von der Schichtdicke, unabhängig auch von der Höhe der eingefüllten Substanz[1]). Aus der Geraden folgt sofort die Gesamtabsorption, die in einer Schicht von maximal möglichem Durchmesser erlitten wird.

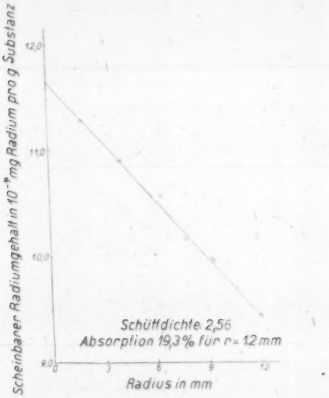


Abb. 2.

Zur weiteren Stützung der linearen Beziehung zwischen Schichtdicke und Absorption wurde von einer Lösung, die Radiumchlorid und Bariumchlorid enthielt und deren Radiumgehalt pro Kubikzentimeter mit der Emanationsmethode bestimmt worden war, ein bestimmtes Quantum entnommen. Das in der entnommenen Menge enthaltene Radium und Barium wurde mit Schwefelsäure ausgefällt und unter sorgfältiger Vermeidung von Substanzverlusten in ein kleines dünnwandiges Glasrohr eingeschmolzen. Nach vollzogener mehrfacher Messung und Korrektion um die Absorption in der Glaswandung wurde das Röhrchen geöffnet. Der Inhalt, der im wesentlichen aus Bariumsulfat bestand, wurde mit hinzugefügtem Bariumsulfat gut vermischt und in ein etwas weiteres Glasröhrchen eingefüllt. Dessen Aktivität wurde gemessen und ergab sich natürlich wegen der vermehrten Absorption kleiner als vorher. Dieses Verfahren wurde immer wieder fortgesetzt, bis zuletzt der Rohrdurchmesser der gesamten, zur Verfügung stehenden lichten Weite des Zylinders B entsprach. Abb. 3 zeigt die Meßpunkte. Als Abszisse ist wieder aufgetragen der Radius der Rohre in Millimeter, als Ordinate die zugehörige gemessene Aktivität. Die Punkte streuen auch hier unsystematisch innerhalb der Fehlergrenze um eine Gerade. Das Meßergebnis zeigt die Genauigkeit der Gehaltsbestimmung: die Extrapolation führt auf

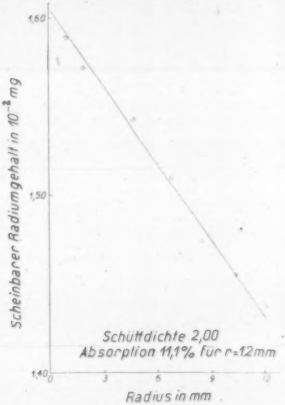


Abb. 3.

einen Gehalt von $1{,}61 \cdot 10^{-2}$ mg, während aus der Emanationsmessung folgt $1{,}62 \cdot 10^{-2}$ (Genauigkeit der Emanationsmessung $\pm$ 1 Proz.).

Vereinfachtes Verfahren zur Absorptionsbestimmung. Das hier geschilderte Verfahren der Extrapolation auf die Schichtdicke 0 umgeht die Schwierigkeit der Absorptionsermittlung, ist aber für die praktische Meßtechnik viel zu umständlich und zeitraubend. Es erhob sich die Frage, ob nicht ein allgemeiner Zusammenhang zwischen der Schüttdichte der Substanz und der Absorption festzustellen wäre. Für eine Reihe von Konzentraten verschiedener Dichte war bereits die Gesamtabsorption auf die angegebene Weise bestimmt worden. Fernerhin wurden bestimmte Quanten eines Rohkonzentrats mit exakt ermitteltem Radiumgehalt mit einer großen Reihe der verschiedensten organischen und anorganischen Substanzen vermischt. Die Substanzen wurden nach dem Gesichtspunkt ausgewählt, einen möglichst großen Bereich von den kleinsten bis zu den größten Schüttdichten auszufüllen. Um kleine Dichten zu erhalten, wurde Puderzucker, Maismehl (Mondamin) und Kalziumoxyd, für die größten Bleioxyd und Bleichromat verwendet. Zum Teil wurden auch mehrere Substanzen zusammengemischt. Verwendet wurden, da die Proportionalität der Absorption mit der Dicke der Schicht allgemein gilt, immer nur die gleichen

1) Innerhalb einer Meßreihe wurde die Höhe der zylindrischen Schicht zunächst konstant gehalten, jedoch variierte sie von Meßreihe zu Meßreihe. Es zeigte sich dabei, wie zu erwarten, kein Einfluß der Schichthöhe auf den Betrag der Gesamtabsorption.

Rohre mit dem maximal möglichen Durchmesser (24 mm). Aus der gemessenen Gammastrahlung und dem bekannten Radiumgehalt wurde die Absorption berechnet. Abb. 4 zeigt die Meßresultate. Als Abszisse ist aufgetragen die Schüttdichte, als Ordinate die Absorption in Prozenten des Gehalts. Alle Meßpunkte folgen überraschend gut dem eingezeichneten Kurvenverlauf; die größte vorkommende Abweichung eines Meßpunktes von der Kurve bedeutet einen absoluten Fehler von 1,5 in der

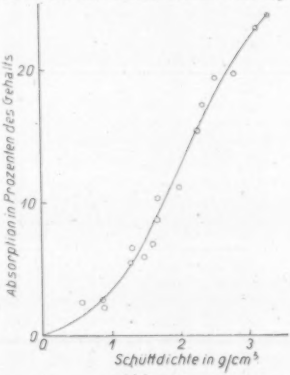


Abb. 4.

Größe des Prozentbetrages der Absorption, d. h. einen Fehler von 1,5 Proz. in der Größe des Radiumgehalts. Da die verwendeten Eichsubstanzen sich in chemischer und physikalischer Beziehung außerordentlich unterschieden, sich aber alle dem beschriebenen Funktionsverlauf gut anpassen, erscheint die Schüttdichte in feinst pulverisiertem Zustand gut geeignet zur Definition der Absorption. Die zusätzliche Unsicherheit, die durch eine Absorptionsbestimmung mit Hilfe der experimentell gefundenen Beziehung zwischen Schüttdichte und Absorption in die Gehaltsbestimmung eingeht, beträgt wie festgestellt, maximal bei allen untersuchten Substanzen ± 2 Proz. Es ist kaum anzunehmen, daß es noch Substanzen geben dürfte, die sich wesentlich anders verhalten. Es genügt jetzt also eine Messung der austretenden Strahlung. Man wählt dazu je nach der Aktivität der Substanz ein Rohr geeigneten Durchmessers und ermittelt die Schüttdichte. Aus der Kurve ergibt sich der zugehörige Betrag der Absorption für den größten Durchmesser, den man noch proportional auf den gewählten Rohrdurchmesser umzurechnen hat. Der Fehler einer derartigen Gehaltsbestimmung liegt sicher unter 5 Proz.

(Eingegangen 20. Mai 1935.)

Kinetik und Mechanismus der allotropen Umwandlung im System Palladium-Kupfer.

(Röntgenographische Untersuchung an Einkristallen mit 40–50 At-Proz. *Pd*.)

Von Ludwig Graf.

Mit Tafel X, XI und XII.

Mitteilung aus der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt.

Im System Palladium-Kupfer, das bei Temperaturen oberhalb 600° C eine lückenlose Mischkristallreihe bildet, treten im festen Zustand unterhalb 600° C in Legierungen mit ungefähr 25 und 40–50 At-Proz. *Pd* allotrope Umwandlungen auf. Die ersten Angaben stammen von Sedström[1]) und Holgerson und Sedström[2]), während ausführliche, insbesondere röntgenographische Untersuchungen von Borelius, Johansson und Linde[3]) ausgeführt worden sind. Diese ergaben für Legierungen mit 25 At-Proz. *Pd*, daß nach geeigneter Wärmebehandlung die ungeordnete, statistische Atomverteilung in eine geordnete, regelmäßige übergeht ohne Änderung des kubisch-flächenzentrierten Gitters, wie dies auch bei den Gold-Kupfer-Legierungen mit 25 At-Proz. *Au* beobachtet worden ist[3]).

Bei Legierungen mit 40–49,5 At-Proz. *Pd* tritt ebenfalls nach langsamer Abkühlung eine geordnet-regelmäßige Atomverteilung auf, doch findet hier außerdem noch, ähnlich den Verhältnissen bei den 50 At-prozentigen *AuCu*-Legierungen[3]), eine Änderung des Kristallgitters statt, und zwar vom kubisch-flächenzentrierten zum kubisch-raumzentrierten Typ. Beschreibt man das kubisch-raumzentrierte Gitter als ein tetragonales flächenzentriertes mit dem Achsenverhältnis $c/a = 0{,}707$, so wird die Ähnlichkeit mit der bei der Umwandlung ebenfalls, jedoch in viel geringerem Maße tetragonal werdenden *AuCu*-Legierung ($c/a = 0{,}935$) noch deutlicher. Die Gitteränderung ist somit bei *PdCu* bedeutend größer als bei *AuCu*, und auch das Atomvolumen, das bei *AuCu* praktisch konstant bleibt, vergrößert sich hier um etwa 1,3 Proz. Eine Zusammenstellung der Gitterkonstanten usw. von *AuCu* und *PdCu* vor und nach der Umwandlung findet sich in Tabelle I.

1) E. Sedström, Diss. Stockholm, 1924.
2) S. Holgerson u. E. Sedström, Ann. Phys. **75**, 143, 1924.
3) G. Borelius, C. H. Johansson u. J. O. Linde, Ann. Phys. **86**, 291, 1928; C. H. Johansson und J. O. Linde, Ann. Phys. **78**, 439, 1925, u. **82**, 449, 1927.

Tabelle I.

Zustand: Vor der Umwandlung (β-Phase) (beständig oberhalb 400° bzw. 600°)				Nach der Umwandlung (α-Phase) (beständig bei Zimmertemperatur)			
System; Gehalt an edler Komponente in At-Proz.	Gitterkonstante in Å	Gittertyp und Atomanordnung	Atomvolumen in Å³	Gitterkonstante in Å	Gittertyp und Atomanordnung	Atomvolumen in Å³	Proz. Atomvolumenänderung beim Übergang $\beta \rightarrow \alpha$ in Proz.
AuCu 50	$a = 3{,}88$	Kubisch flächenzentriert; ungeordnet statistische Atomverteilung	$V = 14{,}6$	$a = 3{,}98$ $c = 3{,}72$ $c/a = 0{,}93$	Tetragonal flächenzentriert; regelmäßig geordnete Atomverteilung	14.7	+0,7
PdCu 50	$a = 3{,}75$	Kubisch flächenzentriert; ungeordnet statistische Atomverteilung	$V = 13{,}18$	$a = 2{,}99$ oder $a = 4{,}23$ $c = 2{,}99$ $c/a = 0{,}707$	Kubisch raumzentriert oder tetragonal flächenzentriert; regelmäßig geordnete Atomverteilung	13,36	+1,36
PdCu 43 (eigene Messung)	$a = 3{,}72$	Kubisch flächenzentriert; ungeordnet statistische Atomverteilung	$V = 12{,}87$	$a = 2{,}96$	Kubisch raumzentriert oder tetragonal flächenzentriert; regelmäßig geordnete Atomverteilung	12,97	+0,77

Anmerkung: Die Gitterkonstanten für die 50 At-Proz. Legierungen sind entnommen aus: Neuburger, Röntgengr. der Metalle und ihrer Legierungen, Stuttgart 1929.

I. Kinetik und Mechanismus der Umwandlung.

Über die Kinetik der Umwandlung läßt sich an Hand des bisher vorliegenden Versuchsmaterials nichts Eindeutiges aussagen. Die Untersuchungen sind stets an vielkristallinem Material ausgeführt worden, das bekanntlich eine eindeutige Beurteilung, ob eine Umwandlung ein- oder zweiphasig verläuft, nicht zuläßt, da die Temperaturhysterese der Umwandlung von der Größe der Kristallite beeinflußt werden kann. Hierdurch wird leicht (kinetisch) ein zweiphasiger Übergang vorgetäuscht, während in Wirklichkeit die Umwandlung im einzelnen Kristallit einphasig (homogen) abläuft und nur infolge des zeitlichen Nacheinander der Umwandlung der einzelnen Kristallite ein zweiphasiges Gefüge entsteht. Wohl das beste Beispiel hierfür ist die Umwandlung der 50 At-prozentigen *AuCu*-Leg., die ausführlich an ein- und vielkristallinem Material untersucht worden ist[1]).

Abgeschreckte Legierungen mit 40–50 At-Proz. *Pd* gaben nach Borelius und Linde (loc. cit.) sehr lückenhafte Linien im Debye-Scherrer-Diagramm, insbesondere die Legierungen nahe bei 50 At-Proz., während Leg. mit etwa 38 At-Proz. *Pd* nach langsamer Abkühlung oft Linien von beiden Phasen zeigten. Die Widerstandstemperaturkurven weisen besonders enge, nach beiden Seiten scharf begrenzte Umwandlungsgebiete auf; ferner starke Temperaturhysterese (etwa 60° C bei 49,8 und etwa 100° C bei 38 At-Proz. *Pd*). Nach Kurnakow[1]) soll die Umwandlung zweiphasig (unstetig, inhomogen) verlaufen, was auch von Borelius, Johansson und Linde (loc. cit.) auf Grund der beträchtlichen Gitteränderung angenommen wird.

Was den Umwandlungsmechanismus betrifft, so lassen sich hierüber nur Mutmaßungen aussprechen. Borelius, Johansson und Linde (loc. cit.) wiesen darauf hin, daß der Übergang von der β- zur α-Phase durch Stauchung des kubisch-flächenzentrierten β-Gitters in einer bestimmten Achsrichtung und geringe Dehnung in den entsprechenden andern erfolgen könnte. Ein derartiger Mechanismus ist inzwischen bei der 50 At-prozentigen *AuCu*-Umwandlung durch röntgenographische Untersuchungen an Einkristallen bestätigt worden[2]). Ob allerdings

1) K. Ohshima u. G. Sachs, Zeitschr. f. Phys. **63**, 210, 1930; U. Dehlinger u. L. Graf, Zeitschr. f. Phys. **64**, 359, 1930.

1) N. Kurnakow, S. Zemczuzny u. L. Zasedatelev, J. Inst. Met. **155**, 305, 1916.
2) U. Dehlinger und L. Graf, loc. cit.

dieser Mechanismus auch bei der ziemlich ähnlichen Umwandlung von *PdCu* auftritt, läßt sich heute noch nicht mit Analogieschlüssen entscheiden, sondern nur durch eine direkte röntgenographische Untersuchung an Einkristallen.

Der Übergang eines Kristallgitters in ein anderes, d. h. eine Änderung der Gittersymmetrie, ist nach den bisherigen experimentellen Untersuchungsergebnissen auf folgenden drei Wegen möglich:

1. Durch Um- und Neukristallisation. Das alte Gitter wird völlig abgetragen (aufgelöst) und aus seinen Bausteinen das neue Gitter aufgebaut. Dabei kann dieses völlig unorientiert zum alten Gitter sein (ohne jede geometrische Beziehung), oder die Kristallkeime des neuen Gitters sind in gesetzmäßiger Weise zum alten Gitter orientiert. [Vgl. z. B. die Umwandlungen in der Legierung $AgZn$[1])].
2. Durch homogene, gleichzeitige Verrückung sämtlicher Atome des alten (kohärenten) Gitters bis zur Erreichung der neuen Symmetrielage. Dies kann geschehen:
   a) Durch Stauchung (Kontraktion) des alten Gitters in einer bestimmten kristallographischen Achsrichtung und Verlängerung in den entsprechenden andern Achsrichtungen. Experimentelle Bestätigung dieses Mechanismus bei der Umwandlung der 50 At-prozentigen *AuCu*-Legierung[2]).
   b) Durch Gleitung der Atome des Ausgangsgitters in einer bestimmten kristallographischen Ebene und Achsrichtung, bis die Endlage mit der neuen Symmetrie erreicht ist. Experimentelle Bestätigung bei der Umwandlung des Austenits in den Martensit bzw. Ferrit[3]).

II. Eigene experimentelle Untersuchungen.

Durch eigene röntgenographische Untersuchungen an Einkristallen ist versucht worden, die Kinetik und den Mechanismus der β-α-Umwandlung in 40–50 At-Proz. *Pd* enthaltenden Legierungen wenigstens in den Grundzügen eindeutig klarzulegen. Nach einem früher entwickelten Verfahren[4]) wurden von den zu untersuchenden *PdCu*-Legierungen[5]) im Hochfrequenz-Schmelzofen unter einem Druck von ungefähr 10^{-1} bis 10^{-2} mm *Hg* Einkristalle hergestellt durch geeignete Abkühlung der Schmelze. Betreffs Einzelheiten muß auf die frühere Veröffentlichung verwiesen werden. Es sei hier nur bemerkt, daß im allgemeinen nach dem Erstarren der Schmelze, was durch ein Fenster im Ofen beobachtet werden konnte, die Heizung sofort ausgeschaltet wurde und die Einkristalle dann entweder im Ofen in etwa 3 Stunden langsam abgekühlt oder sofort nach dem Erstarren im Tiegel in Wasser abgeschreckt werden konnten. Der Nachweis, ob Ein- oder Vielkristall, geschah durch Ätzen in Salzsäure-Wasserstoffsuperoxydlösung geeigneter Konzentration, die Prüfung auf α- oder β-Phase erfolgte röntgenographisch durch Drehkristallaufnahmen.

Es zeigte sich, daß Legierungen mit etwa 48 At-Proz. *Pd* nach langsamem Abkühlen im Ofen stets einkristallin waren und die β-Phase aufwiesen. Zur Herstellung der α-Phase mußten die Kristalle ziemlich lange bei Temperaturen unterhalb des Umwandlungspunktes getempert werden; nach 24stündigem Tempern bei etwa 500° C zeigten sich erst geringe Spuren der α-Phase in Gestalt von Debye-Scherrer-Ringen neben den Einkristallreflexen der β-Phase. Dagegen waren im Ofen abgekühlte Proben mit 43 At-Proz. *Pd* stets vielkristallin und zeigten röntgenographisch nur Debye-Scherrer-Ringe der α-Phase; bei diesem geringeren *Pd*-Gehalt genügte somit die Abkühlung im Ofen zur völligen Umwandlung in die bei Zimmertemperatur beständige α-Phase. Durch sofortiges Abschrecken nach dem Erstarren der Schmelze konnten jedoch auch bei diesen Legierungen Einkristalle der β-Phase erhalten werden. Diese wurden meist als Ausgangsmaterial für die weiteren Untersuchungen benützt, da sie sich wesentlich leichter in die α-Phase umwandeln ließen als Kristalle mit höheren *Pd*-Gehalten.

A. Die Kinetik der Umwandlung[1]).

Es soll im folgenden nur versucht werden, die Grundfrage der Kinetik der *PdCu*-Umwandlung zu klären, nämlich: verläuft die Umwandlung einphasig oder zweiphasig. Dabei verstehen wir unter „einphasig" einen kontinuierlichen (geometrisch stetigen) Übergang von der β- zur α-Phase, wobei vom Ausgangskristallgitter sog. Übergangs- oder Zwischenzustände[2]) durchlaufen werden, so daß in jedem Zeitpunkt der Umwandlung stets nur ein Kristallgitter, eine

1) J. Weerts, Zeitschr. Metallk. **24**, 265, 1932.
2) U. Dehlinger u. L. Graf, loc. cit.
3) G. Kurdjumow u. G. Sachs, Zeitschr. f. Phys. **64**, 325, 1931.
4) L. Graf, Zeitschr. f. Phys. **67**, 388, 1931; die Einkristalle habe ich mit der dort beschriebenen Anordnung im Röntgenlabor. d. Techn. Hochschule Stuttgart herstellen können, wofür ich Herrn Prof. Dr. Glocker auch an dieser Stelle bestens danken möchte.
5) Das Palladium wurde freundlicherweise von der Fa. W. C. Heraeus, Hanau, zur Verfügung gestellt, wofür auch hier bestens gedankt wird.

1) Vgl. hierzu: U. Dehlinger, Gitteraufbau metallischer Systeme. Leipzig 1935, Akad. Verlagsgesellschaft.
2) U. Dehlinger u. L. Graf, loc. cit. U. Dehlinger, Erg. exakt. Naturwiss. **10**, 326, 1931.

Phase als Übergangsphase vorhanden ist. Beim zweiphasigen (wachstumsmäßigen) Übergang entstehen dagegen in der β-Phase bei einer bestimmten Temperatur Kristallkeime der α-Phase, die auf Kosten der β-Phase sich vergrößern; beide Phasen treten somit während einer bestimmten Zeit zugleich in ihrem Endzustand nebeneinander auf, bis die β-Phase von der α-Phase völlig aufgezehrt ist. Zur Entscheidung dieser Grundfrage ist die Röntgen-Feinstrukturuntersuchung an Einkristallen wohl am besten geeignet, während für die Untersuchung der Feinheiten der Umwandlungskinetik, auf die hier leider nicht mehr eingegangen werden konnte, andere Verfahren (Widerstands-Temperatur- oder Dilatometerkurve) vorzuziehen sind.

Die geeigneten Anlaßtemperaturen und -zeiten, bei denen der 43 At-Proz. *Pd* enthaltende β-Einkristall die ersten Spuren einer Umwandlung zeigt, müssen beim Röntgenverfahren etwas umständlich durch verschieden langes und hohes Tempern bei dauernder röntgenographischer Kontrolle durch Drehkristallaufnahmen bestimmt werden. Es zeigte sich bei 325° C nach stundenlangem Tempern noch keine Veränderung (Abb. 1, s. Tafel X), dagegen traten bei 350° C schon nach etwa 15 Minuten neben den Einkristallreflexen der β-Phase Debye-Scherrer-Ringe der α-Phase auf (Abb. 2, s. Tafel X). Diese sind völlig scharf, selbst die infolge der geordnetregelmäßigen Atomverteilung in der α-Phase auftretenden sog. Überstruktur-Ringe zeigen keine Verbreiterung. Dies besagt, daß die α-Phase sich sowohl in bezug auf die Gittersymmetrieänderung als auch hinsichtlich der geordneten Verteilung der beiden Atomarten bereits im Endzustand befindet und ein Übergangs- oder Zwischenzustand wie bei der entsprechenden *AuCu*-Legierung hier nicht auftritt. Weiteres Tempern hat nur noch eine Intensitätszunahme der Debye-Ringe zur Folge, bis endlich die Einkristallreflexe der β-Phase völlig verschwunden sind. Damit ist der β-Einkristall jedoch noch keineswegs vollständig umgewandelt; durch Abätzen des umgewandelten Kristalls können die Debye-Ringe der α-Phase wieder zum Verschwinden und die Einkristallreflexe der β-Phase wieder zum Erscheinen gebracht werden. Die Umwandlung geht somit nur von der Oberfläche des Einkristalls aus und schreitet allmählich von außen nach innen fort, während sich im Innern des Kristalls keine Keime der α-Phase bilden, der Einkristall im Innern also wesentlich stabiler ist.

Diese Vorgänge lassen sich auch sehr schön im Schliffbild verfolgen: die Abb. 3a, b, c u. 4a, b (s. Tafel X) zeigen Querschnitte eines teilweise umgewandelten Einkristalls. Es ist deutlich zu erkennen, wie vom Rand, d. h. von der Oberfläche aus und auch an Korngrenzen die Umwandlung begonnen hat und allmählich ins Innere des Kristalls fortgeschritten ist (Abb. 3a bzw. 4a). Die Schliffe wurden nun einige Minuten bei 350° C angelassen, und man sieht jetzt auf den Abb. 3b u. 4b deutlich, wie sich die Grenze der α-Phase weiter in den β-Kristall vorgeschoben hat. Auch treten nun bereits in der Kristallfläche neue Kriställchen der α-Phase auf, und zwar besonders an Schleifrillen oder sonst beschädigten Stellen, während die ungestörte β-Kristallfläche noch keine Spuren einer Umwandlung zeigt (Abb. 4b). Durch geringes Nachpolieren und Nachätzen läßt sich die neue Korngrenze noch deutlicher hervorheben (vgl. Abb. 3c). Sie ist der alten Korngrenze so ähnlich, daß man ein direktes Weiterwachsen der α-Kristallite annehmen kann.

Es wurde ferner untersucht, ob die Kinetik der Umwandlung von Einkristallen und vielkristallinen Präparaten sich unterscheidet; hierzu wurden 48 At-Proz. *Pd* enthaltende Legierungen verwendet und das vielkristalline Präparat durch Abfeilen vom Einkristall hergestellt (Abb. 5 u. 6, s. Tafel XI). Die Debye-Ringe dieses Präparates, die sämtlich der β-Phase zugeordnet werden konnten, sind etwas verbreitert, insbesondere die (400)-Interferenz ist aus diesem Grunde kaum sichtbar. Beim Einkristall sind jedoch sämtliche Reflexpunkte, auch die (400)-Reflexe, von normaler Schärfe. Es könnte immerhin durch das Feilen die Umwandlung in den Feilspänen schon eingeleitet sein. Beim Einkristall sind nun nach stundenlangem Tempern bei 300° C noch keine Anzeichen einer Umwandlung zu bemerken, dagegen weist das vielkristalline Präparat bei der gleichen Temperatur schon nach 30 Minuten deutliche und ziemlich scharfe Linien der α-Phase auf (Abb. 6b). Nach 2stündigem Tempern bei 350° C ist das vielkristalline Präparat fast völlig umgewandelt (Abb. 6c), während der Einkristall erst schwache Debye-Ringe neben den Reflexpunkten zeigt (Abb. 5b).

Es besteht noch die Möglichkeit, daß die Kinetik der Umwandlung von der Art der Wärmebehandlung abhängig ist, wie dies z. B. beim Übergang des Austenit in Martensit bzw. Ferrit der Fall ist. Dort sind sowohl die Kinetik wie auch der Mechanismus der Umwandlung völlig verschieden beim Abschrecken des Austenits, das zum Martensit führt, und beim langsamen Abkühlen, das zum Ferrit führt[1]). Bei *PdCu* zeigte sich jedoch kein derartiger Einfluß der Wärmebehandlung, es trat derselbe Ablauf der Umwandlung ein, ob nun der Kristall vom Erstarren der Schmelze ab langsam abgekühlt

1) U. Dehlinger, Zeitschr. f. Phys. 74, 267, 1932.

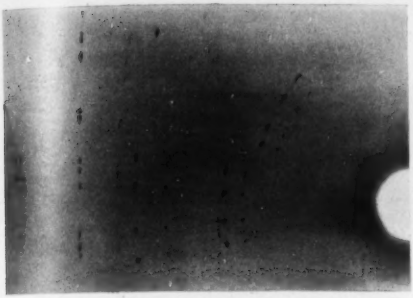


Abb. 1. Drehkristallaufnahme eines 43 At-Proz. *Pd* enthaltenden abgeschreckten *PdCu*-Einkristalls. Zeigt nur Reflexe der β-Phase (beständig oberhalb 600° C). Drehachse ist die Stabachse des Kristalls mit beliebiger kristallographischer Orientierung. Die Gitterkonstante des kubisch-flächenzentrierten Gitters berechnet sich hieraus zu $a = 3{,}72$ Å.

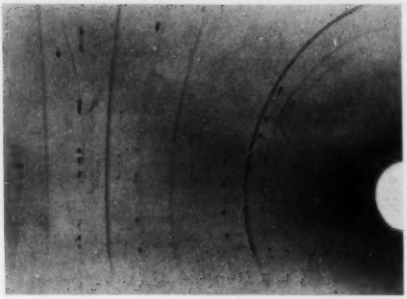


Abb. 2. Drehkristallaufnahme desselben Kristalls wie Abb. 1 nach 15 Minuten Tempern bei etwa 350° C. Neben den Einkristallreflexen der β-Phase treten jetzt Debye-Ringe der α-Phase (kubisch-raumzentriert) auf, deren Gitterkonstante sich zu $a = 2{,}96$ Å berechnet.

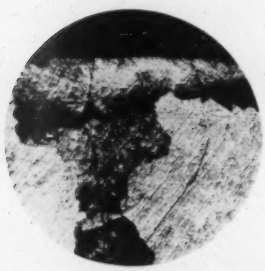


Abb. 3a. Querschliff durch einen angelassenen und teilweise in die α-Phase umgewandelten β-Kristall mit kleinem Einschluß. Die Umwandlung geht nur von der Oberfläche (Randzonen und Korngrenzen) aus.

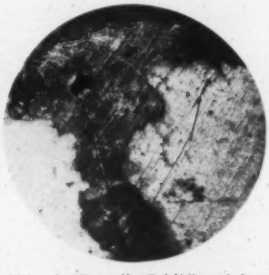


Abb. 3b. Derselbe Schliff nach kurzem Anlassen bei 350° C, nicht nachgeätzt! Die Grenze zwischen β- und α-Phase hat sich etwas weiter in den β-Kristall vorgeschoben, erkenntlich an dem schwachen Saum, entlang der alten Korngrenze.

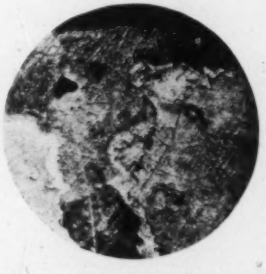


Abb. 3c. Derselbe Schliff, jedoch schwach nachgeätzt. Die neue Grenze zwischen β- und α-Phase tritt jetzt deutlich als hellerer Saum hervor. Die Form der Korngrenze ist sich weitgehend ähnlich geblieben, es hat also meist ein direktes Weiterwachsen der α-Kristalle stattgefunden.

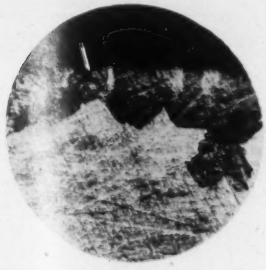
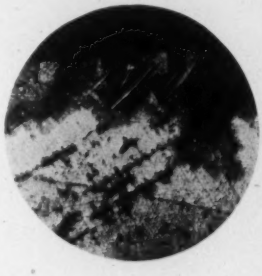


Abb. 4a (links). Randzone vom Querschliff eines angelassenen, teilweise umgewandelten β-Einkristalls. Die Umwandlung ging nur von Randzonen aus, der Einkristall zeigt inwendig keine Spur einer Umwandlung. Hell: Einkristall; dunkel: α-Kristallite.

Abb. 4b (rechts). Dieselbe Stelle des Querschliffes wie Abb. 4a nach kurzem Anlassen auf 350° C. Das weitere Vordringen der α-Phase in den β-Kristall ist deutlich zu erkennen; ferner beginnt die Umwandlung jetzt auch in der Einkristallfläche, jedoch nur an mechanisch beschädigten (deformierten) Stellen, z. B. an Schleifrillen.



Verlag von S. Hirzel in Leipzig.

Abb. 5a. Drehkristallaufnahme eines 48 At-Proz. *Pd* enthaltenden *PdCu*-Einkristalls der β-Phase. Drehachse beliebig kristallographisch orientiert. Alle Reflexe völlig scharf, keine Anzeichen einer beginnenden Umwandlung.

Abb. 5b. Drehkristallaufnahme desselben Kristalls nach 2 Stunden Tempern bei 350° C. Erste Spuren der Umwandlung: Debye-Ringe der α-Phase.

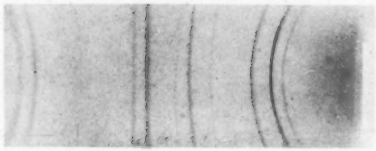


Abb. 6a. Debye-Scherrer-Diagramm eines 48 At-Proz. *Pd* enthaltenden *PdCu*-Präparats, hergestellt durch Abfeilen vom Einkristall in Abb. 5a. Debye-Ringe etwas verbreitert, insbesondere (400).

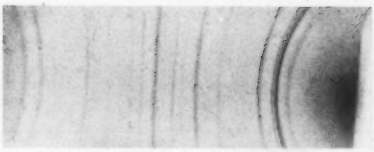


Abb. 6b. Dasselbe Präparat wie in Abb. 6a nach 30 Minuten Tempern bei 300° C. Neben den Debye-Ringen der β-Phase neue scharfe Ringe der α-Phase.

Abb. 6c. Dasselbe Präparat wie in Abb. 6a nach 2 Stunden Tempern bei 350° C. β-Phase fast völlig verschwunden, α-Phase intensiv und scharf, auch die Überstrukturringe.

oder bei hohen Temperaturen abgeschreckt und angelassen wurde.

Kurz zusammengefaßt ergab sich für die Kinetik der Umwandlung folgendes Bild: Die Umwandlung $\beta \rightarrow \alpha$-Phase[1]) verläuft stets zweiphasig durch Keimbildung und Kornwachstum. Die Umwandlungstemperatur liegt höher, und die Umwandlungsgeschwindigkeit ist geringer bei höheren *Pd*-Gehalten und bei Einkristallen, niederer bzw. rascher dagegen bei geringeren *Pd*-Gehalten und vielkristallinem Material. Sie nimmt ihren Ausgang an instabileren Stellen des Kristalls z. B. an der Oberfläche, an Korngrenzen oder an plastisch verformten Stellen (Schleifrillen u. dgl.).

B. Der Mechanismus der Umwandlung.

Bei der Untersuchung der Kinetik der Umwandlung haben sich bereits auch gewisse Anhaltspunkte für ihren Mechanismus ergeben. Der Zerfall des β-Einkristalls bei der Umwandlung in ein vielkristallines Gebilde, röntgenographisch gekennzeichnet durch das Verschwinden der Einkristallreflexe und Auftreten von Debye-Scherrer-Ringen, weist auf völlige Um- und Neukristallisation hin, so daß es den Anschein hat, als ob damit die Frage nach dem Mechanismus ebenfalls bereits geklärt ist. Tatsächlich sind bis vor kurzem bei einer Um- und Neukristallisation irgendwelche geometrische Beziehungen der neuen Phase zur alten nie festgestellt worden. Geht man jedoch bis auf die ersten Anfänge der neuen Phase, d. h. bis auf die ersten „Kristallkeime", zurück, so ist denkbar, daß sich diese nicht nur an beliebigen, durch äußere Umstände zufällig labileren Stellen bilden, sondern daß auch bestimmte ausgezeichnete kristallographische Ebenen oder Richtungen vorhanden sind, die besonders günstige energetische Verhältnisse für die Bildung neuer „Keime" bieten[2]). Tatsächlich sind auch vor kurzem in verschiedenen Legierungen bei Umwandlungen in festem Zustand orientierte „Keime" festgestellt worden[3]) und es ist zu vermuten, daß auch bei *PdCu* eine gewisse orientierte Keimbildung der α-Phase in bezug auf die β-Phase auftritt. Schon bei den ersten Untersuchungen zur Umwandlungskinetik ergaben sich nämlich gewisse Anzeichen einer nicht völlig regellosen Orientierung der neugebildeten Kristallite der α-Phase: die Debye-Ringe waren, sofern das Präparat bei der Aufnahme nicht gedreht worden war, nicht gleichmäßig geschwärzt, sondern zeigten merkliche, wenn auch unscharf begrenzte Intensitätsunterschiede, die nur durch eine ungleichmäßige Anordnung der Kristallite, ähnlich der Kristallitlagerung in kaltgewalzten Blechen oder kaltgezogenen Drähten[1]), hervorgerufen sein kann. Diese „Umwandlungstextur", wie wir sie im folgenden nennen wollen, war jedoch nicht invariant gegen eine Drehung des Präparats während der Aufnahme, sondern verschieden je nach der Einstellung desselben zum einfallenden Röntgenstrahlenbündel und verschwand völlig bei Drehung des Präparats während der Aufnahme. Die Achse dieser Umwandlungstextur, d. h. diejenige bevorzugte Richtung, in die sich die α-Kristallite mit einer bestimmten kristallographischen Achse eingestellt haben (vgl. hierzu die Verhältnisse bei einem kaltgezogenen Draht), kann daher jedenfalls nicht mit der Stab- und Drehachse des Präparats zusammenfallen, sondern steht in einem bestimmten, unbekannten Winkel zu ihr. Die erste Aufgabe besteht somit in der Bestimmung der Texturachse und ihrer Lage zur β-Phase.

Das Ausgangsmaterial für diese Untersuchungen waren runde Einkristallstäbchen der β-Phase von 30 bis 40 mm Länge und etwa 5 mm Durchmesser gewesen, die teils völlig, teils nur oberflächlich durch Tempern in die α-Phase umgewandelt worden waren. Drehachse bei den Drehkristallaufnahmen war stets die Stabachse des β-Einkristalls, die jedoch, obwohl zugleich Wachstumsrichtung des Kristalls, in keinem einzigen Fall mit einer hochsymmetrischen kristallographischen Richtung (Würfel-, Oktaeder- oder Dodekaederachse) zusammenfiel, sondern stets eine niedersymmetrische oder irrationale Orientierung aufwies. Es war daher in erster Linie zu prüfen, ob die Achse der Umwandlungstextur vielleicht mit einer ausgezeichneten, hochsymmetrischen kristallographischen Richtung der β-Phase zusammenfällt. Da trotz weiterer Versuche eine hochsymmetrische Richtung nicht als Wachstumsrichtung in die Stabachse zu bekommen war, mußten kleine Einkristallstücke der gewünschten Orientierung ([100] und [111]) aus geeigneten Kristallen herausgearbeitet werden. Hierzu wurden Kristalle mit solchen kristallographischen Richtungen ausgewählt, daß die gewünschte Richtung senkrecht zur Stabachse

1) Der umgekehrte Verlauf der Umwandlung von der α- zur β-Phase konnte nicht mehr untersucht werden. Einkristalle der α-Phase lassen sich nicht aus dem Schmelzfluß herstellen, sondern nur durch Rekristallisation. Wird ein in die α-Phase umgewandelter β-Einkristall wieder über den Umwandlungspunkt erhitzt und abgeschreckt, dann entsteht ein äußerst feinkristallines Gefüge, und der Einkristall ist vollständig zerfallen.

2) W. Kossel, Naturwiss. **18**, 901, 1930.

3) J. Weerts, loc. cit.

1) Vgl. hierzu z. B. R. Glocker, Materialprüfung mit Röntgenstrahlen. Berlin 1927.

stand; ist z. B. [015] die in der Stabachse liegende Wachstumsrichtung eines Kristalls, so steht die gewünschte [100]-Richtung senkrecht zu [015] und zur Stabachse. Zur Herstellung des Präparats wurden dünne Scheibchen senkrecht zur Einkristallachse abgesägt, die Lage der in der Scheibchenebene befindlichen [100]-Richtung röntgenographisch bestimmt und an der betreffenden Stelle am Umfang des Scheibchens eine kleine Spitze angedreht[1]). Das durch die mechanische Bearbeitung des Einkristalls verformte Material mußte vor der weiteren Untersuchung abgeätzt werden. Ein so hergestelltes Einkristallpräparat mit angedrehtem Zäpfchen, eingespannt in einem kleinen Halter zum Einsetzen in den Drehkristallapparat, zeigt Abb. 7 (s. Tafel XII) und die entsprechende Drehkristallaufnahme Abb. 8 (s. Tafel XII), aus der die genaue Einstellung der Würfelachse in die Drehachse hervorgeht. In gleicher Weise wurde auch ein Präparat mit der Oktaederachse in der Drehachse hergestellt.

Durch kurzes Anlassen bei 350° C wurden die Präparate zum Teil in die α-Phase umgewandelt, so daß die Einkristallreflexe der β-Phase noch sichtbar blieben. In beiden Fällen zeigte die α-Phase eine ausgeprägte, jedoch unterschiedliche Textur (Abb. 8b), die aber bei Drehung beim [111]-Präparat völlig verschwindet, beim [100]-Präparat dagegen erhalten bleibt (Abb. 8c). Sie ist allerdings ziemlich unscharf, d. h. die Stellen stärkerer Schwärzung erstrecken sich über größere Bogenstücke der Debye-Ringe. Da jedoch die Größe der intensiver geschwärzten Bogenstücke bei ruhendem und gedrehtem Präparat unverändert bleibt (vgl. Abb. 8b u. c), liegt die Ursache für diese Unschärfe der Textur nicht in einer geringen Abweichung der [100]-Richtung von der Texturachse, sondern in einer starken Streuung der Einstellung der Kristallachsen in die Texturachse. Die Aufnahme Abb. 9 (s. Tafel XII), mit der kurzwelligeren Molybdän-K_α-Strahlung hergestellt, läßt die Textur wesentlich deutlicher hervortreten, als die Aufnahmen mit Cu-K_α-Strahlung; auch kommen hier die Einkristallreflexe der β-Phase noch zum Vorschein. Nach bekannten Verfahren[2]) läßt sich hieraus die kristallographische Orientierung der Texturachse im Mittel zu [311] bestimmen. Eine [311]-Richtung der α-Kristallite ist somit parallel einer [100]-Richtung des β-Einkristalls, und dies ist die erste geometrische Beziehung zwischen α- und β-Phase.

Die α-Kristallite haben damit nur noch einen Freiheitsgrad in bezug auf ihre Lage zum β-Einkristall, nämlich beliebige Einstellung um die $[100]_\beta$- bzw. $[311]_\alpha$-Richtung als Drehachse, was am anschaulichsten aus dem stereographischen Diagramm Abb. 11 zu entnehmen ist. Wir gehen dabei von einem Einkristall der β-Phase aus, der so orientiert ist, daß die Würfelebenenpole (001) und (100) rechts und oben, (010) in der Mitte des Diagramms liegen. Ist [100] Drehachse, so sind die α-Kristallite mit einer [311]-Achse parallel hierzu, und der geometrische Ort ihrer Würfelebenenpole liegt innerhalb der breit schraffierten Bänder, deren Breite sich aus der Länge der stark geschwärzten Bogenstücke der Debye-Ringe berechnet (Tabelle II). Diese Kristallitlage würde derjenigen einer gewöhnlichen Fasertextur mit ungenauer, stark streuender Einstellung der Kristallite entsprechen.

Tabelle II.

Auswertung der Drehaufnahme eines oberflächlich in die α-Phase umgewandelten β-Einkristalls. Drehachse: $[100]_\beta$ ist parallel der Achse der Umwandlungstextur der α-Phase und wird als $[113]_\alpha$-Richtung bestimmt.

Stark-geschwärzte Debye-Ringstücke von $(100)_\alpha$ auf der	Länge des Bogenstücks auf der Polkugel in Grad	Mitte des Bogenstücks	Berechneter Winkel zwischen $[113]_\alpha$ und $[100]_\alpha$
1. Schichtlinie	83° bis 60°	71° 30′	72° 28′
2. Schichtlinie	35° 40′ bis 21° 30′	28° 30′	25°

Die weitere Untersuchung ergab jedoch noch eine wesentliche Einschränkung dieser Kristallitlage. Die Umwandlungstextur erwies sich nämlich auch im Falle der $[100]_\beta$-Richtung als Drehachse nicht völlig invariant gegen Drehung, sondern es zeigten sich starke Intensitätsschwankungen der einzelnen Debye-Ringabschnitte in Abhängigkeit von der Stellung des Präparats zum einfallenden Röntgenstrahlenbündel. Insbesondere treten diese bei den auf die erste Schichtlinie reflektierenden Würfelebenen auf, deren Intensität sich von einem Höchstwert bis zu 0 ändert, und zwar achtmal bei einer vollen Umdrehung (360°) des Präparates. Zur genauen Untersuchung wurden von 5 zu 5° Schwenkaufnahmen um $\mp 2{,}5°$ von 0 bis 180°, entsprechend einer halben Umdrehung des Präparats, hergestellt und die Änderung der Intensität der Würfelebenenreflexe der 1. und 3. Schichtlinie in Tabelle III eingetragen; desgleichen die in bestimmten Stellungen auftretenden Einkristallreflexe der β-Phase, die als Bezugspunkte für die relative Lage der Stellen höchster bzw. geringster Intensität der Würfelreflexe der α-Phase zum β-Einkristall dienen. Obwohl die

1) Siehe L. Graf, loc. cit.

2) Eine genaue Beschreibung findet sich bei L. Graf, loc. cit.

Abb. 7 (links). Versuchs-Kristallstück der [100]-Richtung mit angedrehtem Zäpfchen, aus einem Einkristall herausgearbeitet. Es kann in dem Halter mechanisch bearbeitet und in den Drehkristallapparat eingesetzt werden.

Abb. 8a (rechts). Drehkristallaufnahme eines 43 At-Proz. *Pd* enthaltenden *PdCu*-Einkristalls der β-Phase. Drehachse [100].

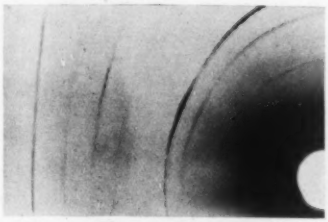


Abb. 8b. Dasselbe Präparat wie in Abb. 8a, umgewandelt durch Anlassen auf 350° C. Debye-Ringe der α-Phase mit starker „Textur". Präparat bei der Aufnahme nicht gedreht.

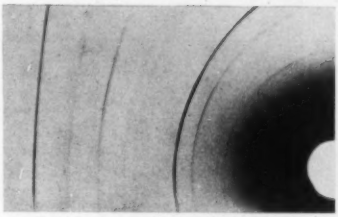


Abb. 8c. Dasselbe Präparat wie in Abb. 8b, jetzt bei der Aufnahme gedreht. Die Textur verschwindet hierbei nicht, somit ist die Drehachse auch Texturachse. Letztere ist eine [113]-Richtung der α-Kristallite und es folgt als erste geometrische Beziehung zwischen β- und α-Phase: $[100]_\beta$ parallel $[113]_\alpha$.

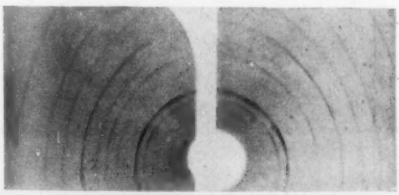


Abb. 9. Drehkristallaufnahme des teilweise umgewandelten Präparates von Abb. 8b mit Molybdän-K_α-Strahlung; hier tritt die sog. „Umwandlungs-Textur" der α-Phase noch deutlicher hervor, außerdem lassen sich auch noch Einkristallreflexe der β-Phase erkennen.

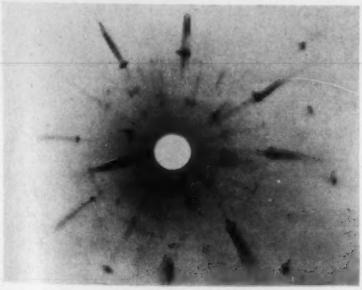


Abb. 10a. Aufnahme eines β-Einkristallplättchens senkrecht zu einer Würfelebene durchstrahlt (Ag-K_α-Strahlung). Achtzählige Reflexpunktlage der $(113)_\beta$-Ebenen. (Die schwachen Debye-Ringe sind Spuren der α-Phase.)

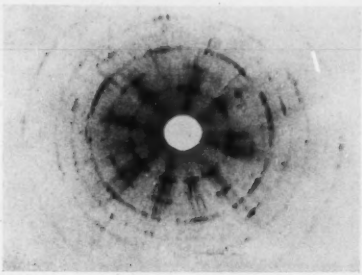


Abb. 10b. Aufnahme desselben Plättchens in gleicher Anordnung nach vollständiger Umwandlung in die α-Phase. Unterbrochene Debye-Ringe! Achtzählige Unterteilung z. B. bei (200) (zweiter schwacher Ring von innen).

Zu- und Abnahme der Intensitäten der Würfelreflexe nicht sehr scharf ausgeprägt ist, läßt sich doch bei den Reflexen der 1. Schichtlinie feststellen, daß die Intervalle zwischen zwei Maxima bzw. Minima nicht regelmäßig sind, sondern einmal etwa 50°, das andere Mal etwa 40° Präparatdrehung dazwischen liegen. Wesentlich deutlicher ist diese achtfache Lage der Intensitätsmaxima bzw. -minima auf einer Aufnahme senkrecht zur Drehachse der Drehkristallaufnahmen zu erkennen; Abb. 10a (s. Tafel XII), zeigt die Aufnahme eines dünnen β-Einkristallplättchens mit geringen Spuren der α-Phase, das senkrecht zur (100)-Ebene durchstrahlt wurde; dabei ist zur Verbesserung der Aufnahme die wesentlich durchdringungsfähigere Silber-K_α-Strahlung ($\lambda = 0{,}56$ Å) verwendet und das Präparat während der Aufnahme in seiner Ebene einige mm hin- und herbewegt worden. In Abb. 10b (siehe Tafel XII) ist die entsprechende Aufnahme des umgewandelten Plättchens (α-Phase). Der 8zähligen Punktlage bei der β-Einkristallaufnahme, die sich als Reflexe der $(113)_\beta$-Ebenen berechneten, entspricht z. B. eine achtfache Unterteilung der $(200)_\alpha$-Debye-Ringe auf der Aufnahme des umgewandelten Plättchens.

Bei der Aufnahme einer gewöhnlichen Fasertextur parallel zur Faserachse treten nur gleichmäßig geschwärzte Debye-Ringe auf, und dies müßte bei einer Kristallitlage entsprechend dem stereographischen Diagramm Abb. 11 auch hier der Fall sein. Aus der Unterteilung der Debye-Ringe folgt somit direkt die weitere Einschränkung der Kristallitlage, und der achtfachen Unterteilung der (200)-Debye-Ringe entspricht im stereographischen Diagramm eine achtfache Unterbrechung der als ersten geometrischen Ort für die Würfelebenenpole eingezeichneten Ringfläche. Es bleiben damit auf der Lagekugel nur noch 8 ziemlich eng umgrenzte Bereiche für die

Tabelle III.

Schwenkaufnahmen von 0° (beliebig) bis 120° von 5 zu 5°; Drehachse $[100]_\beta$.
Schwenkbereich 2,5°; Belichtung bei 20 mA, 60 kV etwa 3 St.
Präparat: Teilweise umgewandelter *PdCu*-Einkristall mit etwa 43 At-Proz. *Pd*.
Beobachtete Reflexe: (100)-Reflexe der α-Phase, beliebige [insbesondere (113)] der β-Phase.

Film-Nr.	Stellung in Grad	α-Phase: Linke Filmseite, 1. Schichtlinie	α-Phase: Linke Filmseite, 3. Schichtlinie	α-Phase: Rechte Filmseite, 3. Schichtlinie	α-Phase: Rechte Filmseite, 1. Schichtlinie	β-Phase: Einkristallreflexe der Ebenen: (Cu-K_α- oder -K_β-Strahlung)
1	0	mittelstark	mittel	schwach	sehr schwach	—
2	5	mittel	mittelstark	mittel	schwach	$(113)_{K\beta}$ rechts; $(200)_{K\beta}$ rechts
3	10	sehr schwach	schwach	mittelschwach	mittel	$(113)_{K\alpha}$ rechts; $(200)_{K\alpha}$ rechts
4	15	fehlt	schwach	sehr schwach	stark	—
5	20	sehr schwach	sehr schwach	fehlt?	sehr stark	$(400)_{K\alpha}$ links
6	25	schwach	fehlt	sehr schwach	stark	—
7	30	mittel	sehr schwach	schwach	mittelstark	$(400)_{K\beta}$ rechts
8	35	stark	fehlt?	sehr schwach	schwach	—
9	40	mittelstark	fehlt?	schwach	sehr schwach	—
10	45	sehr stark	fehlt?	mittel	sehr sehr schwach	$(113)_{K\beta}$ rechts
11	50	mittel	sehr sehr schwach	mittelstark	fehlt	$(113)_{K\alpha}$ rechts
12	55	schwach	sehr schwach	mittelstark	sehr schwach	$(111)_{K\alpha+\beta}$ rechts
13	60	zieml. schwach	mittelschwach	mittelstark	mittel	$(111)_{K\alpha}$ rechts; $(220)_{K\beta}$ rechts
14	65	sehr schwach	mittelschwach	mittelstark	mittelstark	$(220)_{K\alpha+\beta}$ rechts
15	70	mittel	mittel	stark	stark	—
16	75	stark	stark	stark	stark	—
17	80	sehr stark	sehr stark	stark	mittel	—
18	85	sehr stark	sehr stark	mittel	schwach	—
19	90	mittel	mittel	mittelschwach	sehr schwach	—
20	95	schwach	schwach	schwach	fehlt	$(113)_{K\beta}$ rechts; $(200)_{K\beta}$ rechts
21	100	sehr schwach	mittelschwach	sehr schwach	sehr schwach	$(200)_{K\alpha}$ rechts
22	105	sehr schwach	mittelschwach	sehr schwach	schwach	$(113)_{K\alpha}$ rechts
23	110	sehr schwach	sehr schwach	sehr schwach	mittel	$(400)_{K\alpha}$ links
24	115	schwach	sehr schwach	fehlt	stark	—
25	120	mittel	fehlt	fehlt?	mittel	$(400)_{K\beta}$ links

Würfelebenenpole der 1. Schichtlinie, denen nur 4 Bereiche für diejenigen der 3. Schichtlinie entsprechen. (Vgl. Tabelle III und die stereographischen Diagramme Abb. 11 [eng schraffierte Bereiche] u. 12.)

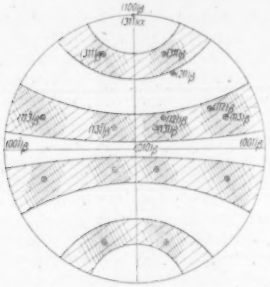


Abb. 11. Röntgenographisch bestimmte Lage der (100)-Ebenenpole der α-Kristallite (dunkelschraffierte Flächen) relativ zum β-Einkristall.

Es besteht somit noch eine zweite geometrische Beziehung zwischen β- und α-Phase, zu deren Angabe jedoch die kristallographische Richtung des β-Einkristalls, die mit den Schwerpunkten der 8 bzw. 4 Lagebereiche der Würfelebenenpole der α-Kristallite zusammenfällt, noch

Abb. 12. Stereographisches Diagramm zu den Röntgenaufnahmen Abb. 10a und b. Die 8 Bogenstücke der $(200)_\alpha$-Ringe entsprechen in ihrer Lage den 8 Reflexpunkten der $(113)_\beta$- und $(112)_\beta$-Ebenen.

bestimmt werden muß. Die Aufnahmen Abb. 10a u. 10b machen es wahrscheinlich, daß eine $[113]_\beta$-Richtung bzw. -Ebene parallel einer $[100]_\alpha$-Richtung bzw. -Ebene ist. Doch könnte auch die im kubisch-flächenzentrierten Gitter nicht reflektierende $[112]_\beta$-Richtung bzw. -Ebene in Frage kommen. Eine Entscheidung gelingt am genauesten an Hand von sog. „Drehkurven"[1] (Abb. 13), in welchen der Winkel (φ) der $(113)_\beta$ und $(112)_\beta$-Ebenen zum einfallenden Röntgenstrahlenbündel in Abhängigkeit vom Drehwinkel ψ des Präparats dargestellt ist und die Reflexionsstellungen für Kupfer-K_α-Strahlung ($\lambda = 1{,}54$ Å) eingezeichnet sind. Nimmt man an, daß die $(100)_\alpha$-Ebenen parallel den $(113)_\beta$-Ebenen sind, so gelten die $(113)_\beta$-Drehkurven auch für

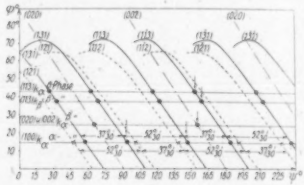


Abb. 13. Ausschnitt aus den Drehkurven der (113)- und (112)-Ebenen der β-Phase.

φ(Ordinate) = Winkel des einfallenden Röntgenstrahlenbündels zu den entsprechenden Ebenen.
ψ(Abszisse) = Drehwinkel des Präparates (= 0° für $[010]_\beta$); Drehachse: $[100]_\beta$.
○ = Reflexionsstellungen der betreffenden Ebenen der β-Phase.
● = Reflexionsstellungen (Intensitätsmaxima) für die (100)-Ebenen der α-Kristallite, wenn $(100)_\alpha \| (113)_\beta$.
× = Reflexionsstellungen (Intensitätsmaxima) für die (100)-Ebenen der α-Kristallite, wenn $(100)_\alpha \| (112)_\beta$.

Es ergibt sich nur für $(100)_\alpha \| (113)_\beta$ eine Übereinstimmung mit den experimentellen Beobachtungen (Tabelle III). Liest man das Diagramm von rechts nach links (da nach den experimentellen Beobachtungen $(113)_{K_\beta}$ vor $(113)_{K_\alpha}$ auftritt), so folgt auf die (113)- und (200)-Reflexe der β-Phase ein Intensitätsmaximum der (100)-Reflexe der α-Kristallite, das sich nur für $(100)_\alpha \| (113)_\beta$ im richtigen Intervall wiederholt. (Vgl. hierzu die Pfeilmarkierungen in Tabelle III, Spalte 6, rechte Filmhälfte, sowie Spalte 7.)

die $(100)_\alpha$-Ebenen und es lassen sich ihre Reflexionsstellungen (bzw. Intensitätsmaxima) ebenfalls bestimmen, wobei nur zu beachten ist, daß der Reflexionswinkel für $(100)_\alpha$ ein anderer ist als für $(113)_\beta$. Dasselbe ist auch für $(200)_\alpha$ parallel $(112)_\beta$ durchgeführt. Aus dem Vergleich des Auftretens der Einkristallreflexe der $(113)_\beta$-Ebenen und der Intensitätsmaxima der $(200)_\alpha$-Ebenen der α-Kristallite in Abhängigkeit von der Stellung des Präparats in den theoretisch

1) R. Glocker, Materialprüfung mit Röntgenstrahlen. Berlin 1927, Verlag Springer.

berechneten Drehkurven mit den experimentellen Ergebnissen von Tabelle III ist zu entnehmen, daß nur $(100)_\alpha$ parallel $(113)_\beta$ möglich ist. Dies ist die zweite geometrische Beziehung zwischen α- und β-Phase.

Die geometrische Lage der sich aus einem Einkristall der β-Phase bildenden α-Kristallite relativ zu diesem ist damit ohne jeden Freiheitsgrad völlig eindeutig bestimmt. Die wirkliche, experimentell bestimmte Kristallitlage weicht jedoch, wie die Röntgenaufnahmen und die daraus abgeleiteten stereographischen Diagramme zeigen, von dieser eindeutigen Lage mit ziemlich großer Streuung ab. Hierfür sind 2 Erklärungen möglich: entweder es folgt der Keimbildungsvorgang, über den wir noch nichts Näheres wissen, nur angenähert den exakten geometrischen Bedingungen, oder es läßt sich die beobachtete Anordnung aus der Vielfältigkeit der Anlagerungsmöglichkeiten der Kristallite (je 8 (113)-Ebenen kombiniert mit 3 [100]-Richtungen gibt

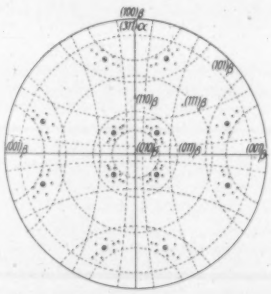


Abb. 14. Relative Lage der (100)-Ebenenpole der α-Kristallite zum β-Einkristall, gezeichnet unter der Annahme, daß exakt gilt: $(131)_\alpha \parallel (010)_\beta$; $(001)_\alpha \parallel (113)_\beta$, und unter Berücksichtigung der 24 Möglichkeiten.
× = Pole der $(100)_\alpha$-Ebenen;
⊗ = Zusammenfallende $(100)_\alpha$- u. $(113)_\beta$-Ebenenpole.

24 Möglichkeiten) am β-Einkristall bei genauer Orientierung der α-Keime erklären. Letzteres scheint auch tatsächlich der Fall zu sein, wie aus dem stereographischen Diagramm Abb. 14 hervorgeht, das unter folgenden Annahmen konstruiert worden ist: Legt man eine beliebige $[311]_\alpha$-Richtung parallel einer beliebigen $[100]_\beta$-Richtung (Würfelachse) als erste geometrische Beziehung, so gibt es für einen entsprechenden Würfelebenenpol (001) eines α-Kristalls, der parallel einer $(113)_\beta$-Ebene liegen muß (zweite geometrische Beziehung), 8 Möglichkeiten, da 8 entsprechende $(113)_\beta$-Ebenenpole um eine $[100]_\alpha$-Richtung als Achse auftreten (vgl. z. B. die 8 (113)-Ebenenpole ⊕ um $[010]_\beta$ in Abb. 14). Zeichnet man nun alle 8 Möglichkeiten in das Diagramm ein, und zwar nicht nur den jeweils direkt mit dem $(113)_\beta$-Ebenenpol zusammenfallenden $(001)_\alpha$-Ebenenpol, sondern auch immer die beiden anderen zugehörigen, auf dem ersten Pol senkrecht stehenden Würfelebenenpole $(010)_\alpha$ und $(001)_\alpha$, so kommen diese stets in die Nähe, jedoch nie direkt auf entsprechende $(113)_\beta$-Ebenenpole zu liegen, da der Winkel zwischen den $(100)_\alpha$-, $(010)_\alpha$- und $(001)_\alpha$-Ebenen 90°, zwischen den entsprechenden $(113)_\beta$-Ebenen nur etwa 84° beträgt. Führt man diese Einzeichnung sämtlicher Würfelebenenpole der 8 möglichen Anlagerungen der α-Kristalle auch für die beiden andern $[100]_\beta$-Richtungen (Würfelachsen) durch, so treten um jeden $(113)_\beta$-Ebenenpol außer dem direkt mit diesem zusammenfallenden $(100)_\alpha$-Ebenenpol 8 weitere $(100)_\alpha$-Ebenenpole in näherem und weiterem Abstand auf. Das auf diese Weise zustande gekommene stereographische Diagramm (Abb. 14) zeigt weitgehende Übereinstimmung mit dem auf experimentellem Wege erhaltenen (Abb. 11), so daß Berechtigung zu der Annahme einer genau orientierten Keimbildung besteht.

Wenden wir uns noch kurz dem Vorgang der Keimbildung selbst zu, so können für die orientierte Entstehung des Keims zwei verschiedene Mechanismen angenommen werden, nämlich entweder eine Schiebung und Gleitung der zu einem „Keim" zusammentretenden Atome in einer bestimmten kristallographischen Ebene und Richtung des Ausgangskristalls oder ein Zerfall des Ausgangskristalls von bestimmten kristallographischen Ebenen oder Richtungen aus als den energetisch labilsten Stellen und Zusammenschluß der Atome zum neuen Gitter auf dem kürzesten Weg, so daß sich stets die gleichen kristallographischen Ebenen des neuen Kristallgitters in derselben Lage aus den Atomen des zerfallenden Gitters bilden. Die Umwandlung durch Schiebung und Gleitung vom flächenzentriert-kubischen ins raumzentriert-kubische Gitter und umgekehrt ist an der Austenit-Martensit-Umwandlung genau bestimmt[1]) und auch bei anderen Legierungen bestätigt worden[2]). Dieser Mechanismus ist bei *Pd-Cu* auch beim Keimbildungsvorgang nicht möglich, da er zu einer ganz anderen Umwandlungstextur (Kristallitlagerung) führen würde, als hier experimentell

1) G. Kurdjumow u. G. Sachs, loc. cit.
2) M. Straumanis u. J. Weerts, Zeitschr. f. Phys. **78**, 1, 1932; N. Ageew u. G. Kurdjumow; Physik. Zeitschr. d. Sowjetunion **2**, 146, 1932; G. Wassermann, Metallwirtsch. **13**, 133, 1934

festgestellt worden ist. Diese Umwandlungstextur ist überhaupt noch bei keiner allotropen Umwandlung beobachtet worden.

Nimmt man daher völlige Um- und Neukristallisation an, so findet, wie in Abschnitt IIA gezeigt wurde, der Abbau des alten (β-) Gitters nur von der Oberfläche (bzw. von instabilen Stellen) des Kristalls aus statt; er bevorzugt jedoch dabei, wie aus der Untersuchung des Umwandlungsmechanismus gefolgert werden muß, bestimmte Kristallebenen als den energetisch labilsten Gitterstellen, an oder auf denen sich die freigewordenen Atome sofort wieder auf dem kürzesten Wege zum neuen Gitter zusammenschließen.

Von welchen kristallographischen Ebenen der Zerfall des β-Kristalls ausgeht und zu welchen Ebenen eines α-Kristalls die freigewordenen Atome zusammentreten, läßt sich auf Grund der geometrischen Beziehung zwischen den beiden Phasen nicht entscheiden. Es ist jedenfalls nicht anzunehmen, daß die röntgenographisch bestimmten Bezugsrichtungen und -ebenen hinsichtlich des Zerfalls und Neuaufbaus von Bedeutung sind; denn es ist unwahrscheinlich, daß sich aus den dicht besetzten $(100)_\beta$-Ebenen die

Abb. 15. Relative Lage eines beliebigen α-Kristallchens zum β-Ausgangskristall im stereographischen Diagramm. $(131)_\alpha \parallel (010)_\beta$; $(001)_\alpha \parallel (113)_\beta$. ——— = β-Kristall; - - - - - - - = α-Kristall.

undicht besetzten $(113)_\alpha$-Ebenen bilden und umgekehrt. An Hand des stereographischen Diagramms (Abb. 15), in das ein α-Kristall in seiner relativen Lage zum β-Kristall eingezeichnet ist, läßt sich feststellen, welche dichter besetzten Ebenen der beiden Kristalle außerdem noch zusammenfallen. Man findet nur noch $(211)_\beta$ nahezu parallel $(101)_\alpha$, bzw. $(110)_\beta$ nahezu parallel $(211)_\alpha$; aber auch diese Ebenen scheinen für den Zerfall und Aufbau nicht von Bedeutung zu sein. Es ist immerhin möglich, daß die zerfallende β-Ebene und die neu sich bildende α-Ebene nicht zueinander parallel liegen. Eine Entscheidung dieser Fragen läßt sich bei dem heutigen Stand unserer Kenntnisse über den Ab- und Aufbau von Metallkristallen auf Grund der vorliegenden röntgenographischen Ergebnisse nicht treffen und muß einer besonderen metallographischen Untersuchung überlassen bleiben, die im Rahmen dieser Arbeit aus äußeren Gründen[1]) nicht mehr durchgeführt werden konnte.

Zusammenfassung.

Der Verlauf der allotropen Umwandlung im System *PdCu* ist an 40–50 At-Proz. *Pd* enthaltenden Einkristallen hinsichtlich der Kinetik und des Umwandlungsmechanismus röntgenographisch und mikroskopisch untersucht worden. Es ergab sich eine zweiphasige (wachstumsmäßige) Umwandlung, wobei der β-Einkristall in ein vielkristallines Gefüge, jedoch mit einer gewissen Umwandlungstextur, zerfällt. Die Umwandlungstextur wird eingehend untersucht und folgende exakte geometrische Beziehung zwischen der β- und α-Phase aufgefunden: $[311]_\alpha$ parallel $[100]_\beta$ und $(001)_\alpha$ parallel $(113)_\beta$, mit 24facher Lagenmannigfaltigkeit. Auf Grund dieser exakten geometrischen Beziehung muß angenommen werden, daß der Zerfall des β-Kristalls von ganz bestimmten, nämlich den energetisch labilsten Ebenen ausgeht und daß sich aus den freigewordenen Atomen bestimmte Ebenen der α-Kristalle in orientierter Lage zum β-Kristall aufbauen (ähnlich den Verhältnissen bei heteropolaren Kristallen); es läßt sich jedoch über diese Ebenen und über den Ab- und Aufbau der Kristalle aus vorliegenden Untersuchungen noch nichts Eindeutiges entnehmen.

1) Verfasser ist am 1. April 1934 aus dem Dienste der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt ausgeschieden und als wissenschaftlicher Mitarbeiter in die Siemens-Reiniger-Werke in Erlangen (Bayern) eingetreten.

(Eingegangen 6. Juni 1935.)

Über das elektrische Verhalten der Sperrschicht am Bleisulfid.

Von Walter Schade.

Mit Tafel XIII, XIV und XV.

Einleitung.

Gelegentlich einer anderen Arbeit beobachtete ich bei Steigerung der Abstimmung eines von einem Hochfrequenzgenerator gespeisten Resonanzkreises, an den ein *PbS*-Detektor mit einem Milliamperemeter in Reihe angeschlossen war, daß der Strom im Detektorkreis zwar anfangs, wie erwartet, zunahm, aber darauf nach Überschreitung eines Maximums auf Null sank und schließlich in entgegengesetzter Richtung floß. Da derselbe Effekt bei allen Detektoren, die ich untersuchte, trotz ihrer verschiedenen Zusammensetzung auftrat, erschien eine nähere Untersuchung lohnend.

Die Frequenz, bei der dieser Effekt zuerst beobachtet wurde, betrug etwa 10^8 Hertz. Da es außerordentlich schwierig ist, in diesem Frequenzbereich eine ausreichend genaue Stromspannungsmeßreihe durchzuführen, was für die Untersuchung erforderlich war, galt es zunächst auch bei niederen Frequenzen etwa im Bereich von 500 kHz die Umkehr des Detektorstromes sicher und regelmäßig herbeizuführen. Dies gelang nach vielen Orientierungsversuchen unter Benutzung der nachfolgend beschriebenen Schaltung.

Beschreibung der Versuchsanordnung.

Die Hochfrequenzenergie wurde von einem Sender (*1*) (Fig. 1) erzeugt, dessen Gitterkreis induktiv auf den Anodenkreis gekoppelt war.

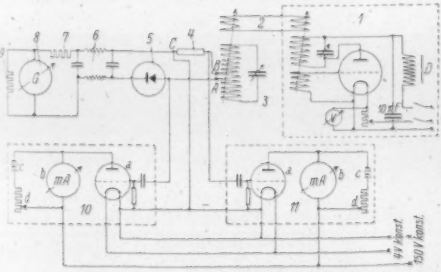


Fig. 1.

1. Sender; *2*. Kopplungsschleife; *3*. Resonanzkreis; *4*. Nebenschlußwiderstand zum Röhrenamperemeter; *5*. Detektor; *6*. Siebkette; *7*. Vorschaltwiderstand; *8*. Galvanometer; *9*. Nebenschlußwiderstand zum Galvanometer; *10*. Röhrenvoltmeter; *11*. Röhrenamperemeter.

Über eine Kopplungsschleife (*2*) wurde die Hochfrequenzenergie auf den Resonanzkreis (*3*) übertragen. Um eine stabile Stromquelle zu erhalten, wurde die Induktivität des Resonanzkreises (*3*) in der Mitte, d. h. im Strombauch des Schwingungskreises, an zwei benachbarten Punkten *A* und *B* angezapft und derselben nach Art eines untersetzten Transformators mit induktiv und galvanisch gekoppelten Primär- und Sekundärspulen (Spartransformator) Energie niederer Spannung, aber höherer Stromstärke entnommen. Der an den Klemmen *A* und *B* angeschlossene Stromkreis ist nachfolgend als Detektorkreis bezeichnet. Da der im Detektorkreis fließende Strom kein reiner Gleichstrom ist, sondern von einem den jeweiligen Versuchsbedingungen entsprechenden Wechselstrom überlagert ist, so ist die Anordnung derart getroffen, daß die Gleich- und Wechselstromkomponente getrennt gemessen werden.

Der Verlauf des Gleichstromes im Detektorkreis ist dabei folgender: Von der Klemme *A* über den Detektor (*5*), die eine Spule der Siebkette (*6*), das Galvanometer (*8*) mit Nebenschlußwiderstand (*9*), den Vorschaltwiderstand (*7*), die zweite Spule der Siebkette (*6*) und den Nebenschlußwiderstand (*4*) (für das Röhrenamperemeter) zur Klemme *B*.

Das Galvanometer ist infolge seiner mechanischen Trägheit nur in der Lage, die Gleichstromkomponente zu messen und bleibt auch infolge der vorgeschalteten Siebkette (*6*) von dem überlagerten Wechselstrom unberührt.

Der Wechselstrom des Detektorkreises verläuft von der Klemme *A* über den Detektor (*5*), den ersten Kondensator der Siebkette (*6*), den Nebenschlußwiderstand (*4*) zur Klemme *B* zurück. Zur Messung der Wechselspannung dient das Röhrenvoltmeter (*10*). Zur Elimination des Spannungsabfalles längs des Nebenschlußwiderstandes (*4*) ist das Röhrenvoltmeter (*10*) an den Punkten *A* und *C* angeschlossen. Zur Messung des Wechselstromes dient das Röhrenamperemeter (*11*), das im Prinzip ebenfalls ein Röhrenvoltmeter ist, aber durch Messung des Spannungsabfalles längs des Nebenschlußwiderstandes (*4*) und die Gültigkeit des Ohmschen Gesetzes die Wirkung eines Amperemeters hat. Das Röhrenvoltmeter besteht aus einer Glühelektronenröhre (*a*), in deren Anodenkreis ein Milliamperemeter (*b*) liegt. Das Röhrenvoltmeter arbeitet am oberen Knick der Kennlinie der Röhre, so daß der Anodenrühestrom kompensiert werden muß. Dies geschieht durch eine Batterie (*c*) und einen veränderlichen Widerstand (*d*), die zusammen parallel zum Milliamperemeter (*b*)

geschaltet sind. Dem Gitter der Röhre (*a*) ist noch ein Kondensator mit einem Ableitwiderstand in der üblichen Weise vorgeschaltet.

Heiz- und Anodenspannung werden noch durch besondere Widerstände geregelt und die Sollwerte durch Voltmeter kontrolliert. In der Zeichnung sind diese Widerstände und Voltmeter nicht mit angegeben.

Die Eichung des Röhrenvolt- und Amperemeters erfolgte durch Vergleich mit geeichten Instrumenten. Als Röhren dienten zwei Telefunkenröhren RE 604, deren Charakteristik über einen Bereich von 25 Volt Gitterspannung hinreichend linear verlief. Röhrenvolt- und Amperemeter können infolge ihrer auf der Gittergleichrichtung beruhenden Wirkung nur die Wechselstromkomponente des Gleichstroms anzeigen. Durch Variierung der Abstimmung konnte die von den Klemmen *A* und *B* entnommene Energie in weiten Grenzen verändert werden, ohne daß eine Änderung der im Detektorkreis befindlichen Schaltelemente, wie Widerstand, Kapazität und Selbstinduktion, erforderlich wurde. Die Abstimmung erfolgte mittels eines Drehkondensators mit Feineinstellung, so daß die Steigerung und Senkung des von den Klemmen abzunehmenden Stromes vollkommen stetig vorgenommen werden konnte. Zur störungsfreien Durchführung der Versuche wurde der Detektor in einem Stoßfänger aufgehängt, wodurch Erschütterungen, die anfangs zu Fehlmessungen führten, unwirksam gemacht wurden.

Durchführung der Versuche.

Die Messungen sind in zwei Abschnitte gegliedert, und zwar wird erstens der normale Detektoreffekt und zweitens der Umkehreffekt untersucht. Unter normalem Detektoreffekt sind die Erscheinungen verstanden, daß bei Steigerung der Abstimmung der Gleichstrom im Detektorkreis zunimmt; unter Umkehreffekt die Tatsache, daß trotz Steigerung der Hochfrequenz- bzw. Wechselstromspannung die Stromstärke des Gleichstromes abnimmt und schließlich in entgegengesetzter Richtung fließt. Die Spannung, bei der das Maximum gerade überschritten wird, wird Grenzspannung genannt.

A. Jungfräuliche Kurve. Es wurde wiederholt beobachtet, daß frisch eingestellte Kontaktstellen anfangs unempfindlicher sind als nach der Belastung. Die Kurve (*a*) (Fig. 2) zeigt den Verlauf des Gleichstroms bei Steigerung der Hochfrequenzspannung. Die anfängliche Steilheit der Gleichstromcharakteristik entspricht der Neigung von *OB*. An den Stellen *B* und *C* traten sprunghafte Änderungen der Empfindlichkeit ein. Nach Steigerung der Spannung über *D* hinaus fällt die Gleichstromstärke auf den Wert von *E* (Umkehreffekt), worauf die Meßreihe abgebrochen wurde.

Der Hochfrequenzstrom dieser jungfräulichen Stelle war bis zum Punkte *B* mit dem zur Verfügung stehenden Meßbereich des Röhrenamperemeters unmeßbar klein. Im Bereich von

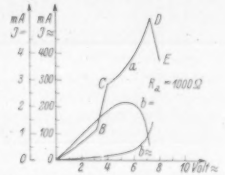


Fig. 2.

C bis *D* waren seine Werte ungefähr gleich denen des Gleichstroms. In der Figur ist die Hochfrequenzstromkurve zu der Gleichstromkurve (*a*) wegen des unpassenden Maßstabes nicht aufgeführt.

B. Kurven von bereits belasteten Stellen. Nach dieser ersten Belastung wurde eine neue Meßreihe an derselben Kontaktstelle ausgeführt, ohne sonst an den Schaltelementen wie Widerstand, Kapazität, Selbstinduktion usw. etwas zu ändern. Die jetzt erhaltene Gleichstromkurve ($b=$) zeigt einen ganz anderen Verlauf; sie ist im ganzen stetig, ihre Steilheit ist größer als die des Stückes *OB*, aber flacher als *CD*. Sie verläuft im Bereich von 4 bis 6 Volt ziemlich flach und fällt dann sehr steil gegen Null. Selbst bei kleinen Spannungen setzt der Hochfrequenzstrom ($b\approx$), der, wie erwähnt, bei der jungfräulichen Kurve unmeßbar klein war, jetzt zwar mit kleinen, aber meßbaren Werten ein und verläuft wie der Gleichstrom im Bereich von 0 bis 4 Volt linear, darüber hinaus aber steigt er im Gegensatz zur Kurve ($b=$) sehr steil an.

Augenscheinlich ist der Detektor durch den ersten hindurchgegangenen Strom verändert worden. Da analoge Erscheinungen bei den Detektoren, die aus Metallplatte–Dielektrikum–Metallspitze bestanden, beobachtet wurden und eine Änderung des Metalls, z. B. der Leitfähigkeit des Metalls ausgeschlossen ist, muß das Dielektrikum in einen anderen Zustand übergegangen sein. Nicht ausgeschlossen ist allerdings, daß gleichzeitig sich auch die Oberfläche des Metalls bzw. des *PbS* sich verändert hat.

Fig. 3 zeigt eine Kurvenschar des Gleichstroms bei verschieden großen äußeren Widerständen, und zwar bei 1000, 500, 100, 25 und

15 Ohm. Bei der Messung wurde die Spannung gleichmäßig gesteigert, bis der Gleichstrom sein Maximum erreichte. Diese Grenze wurde zunächst nicht überschritten, sondern die Spannung wurde darauf wieder gleichmäßig vermindert.

Für $R_a = 1000$ Ohm (*a*) liegen die Werte für den steigenden und fallenden Verlauf fast zu-

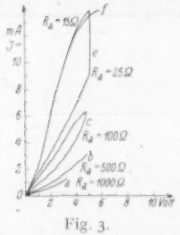


Fig. 3.

sammen. Das gleiche gilt für 500 Ohm (*b*). Bei einem äußeren Widerstand von 100 Ohm dagegen (*c*) zeigt sich eine ausgeprägte Schleife. Noch stärker ist diese bei $R_a = 25$ Ohm. Bei $R_a = 15$ Ohm ist die Schleifenbildung verschwunden, offenbar ist bereits vorher das Maximum an erzielbarer Empfindlichkeit herbeigeführt, wobei noch zu berücksichtigen ist, daß die Änderung des äußeren Widerstandes von 25 auf 15 Ohm nur eine geringfügige Änderung des Gesamtwiderstandes darstellt, was auch daraus hervorgeht, daß die Kurve für 15 Ohm (*f*) mit der fallenden von 25 Ohm (*e*) zusammenliegt. Offenbar steht die Schleifenbildung mit der Belastung in Beziehung. Weiter ist auffallend, daß das erzielbare Maximum für alle Kurven bei derselben Spannung, hier etwa 5 Volt, liegt.

C. Verlauf des Hochfrequenzstromes bei bereits belasteten Stellen. Der Verlauf des Hochfrequenzstromes im Bereich des normalen Gleichrichtereffekts ist linear. Dies zeigen in Fig. 2 Kurve ($b \approx$) und der erste Teil der Kurven in Fig. 8 (der weitere Verlauf bezieht sich auf den später beschriebenen Umkehreffekt).

D. Der Umkehreffekt. Wird die Grenzspannung überschritten, so geht der Gleichstrom gegen Null und weist dann sogar die entgegengesetzte Richtung auf. Die Fortsetzung der in Fig. 3 dargestellten Behandlung derselben Kontaktstelle liefert Fig. 4. Der Verlauf von (*f*) entspricht bis zur Grenzspannung der Kurve (*a*) in Fig. 3. Bei Steigerung der Hochfrequenzspannung über 5 Volt nimmt der Gleichstrom zunächst ab. Bei 6,8 Volt ist der Nullwert erreicht und bei weitersteigender Spannung verläuft der Gleichstrom bereits im negativen Bereich nur wenig gegen die Spannungsachse geneigt. Beim Zurückgehen zeigt die Kurve einen ganz anderen Verlauf. Der Nullwert liegt jetzt bei 10 Volt

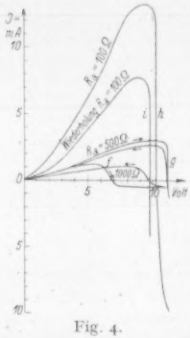


Fig. 4.

gegenüber 6,8 Volt und das positive Maximum bei 8 Volt gegenüber 5 Volt. Die folgenden Aufnahmen bei 500 und 100 Ohm an derselben Kontaktstelle sind durch die Kurven (*g*) und (*h*) und die Wiederholungskurve (*i*) dargestellt und zeigen, daß die Kennlinie sich dem absteigenden Ast von Kurve (*f*) entsprechend verschoben hat. Die Umkehrspannung liegt jetzt bei etwa 10 Volt statt bei 5. Im negativen Maximum der Kurve (*h*) zeigte sich eine starke Leitfähigkeitsänderung, so daß die anschließend aufgenommene Wiederholungskurve (*i*) wohl einen ähnlichen, aber quantitativ einen abweichenden Verlauf zeigte, weshalb die Meßreihe abgebrochen wurde. In Fig. 4 liefert der fallende Ast des Umkehrstromes bei konstanter Hochfrequenzspannung viele verschiedene Werte, so daß man nicht erkennen kann, ob der Vorgang stetig ist.

Aus diesem Grunde ist in Fig. 5 die Abhängigkeit des Umkehrstromes vom Hochfrequenzstrom dargestellt. Dabei zeigen die Kurven bei verschiedenen äußeren Widerständen folgende Merkmale. Die Steilheit der Kurve (*g*) für $R_a = 1000$ Ohm ist im negativen wesentlich flacher als im positiven Bereich. Bei abnehmendem äußeren Widerstand nähert sich die Steilheit im negativen der im positiven Bereich. Die Kurven (*h*) und (*i*) lassen kaum noch einen Unterschied in der Steilheit erkennen. Die Kurve (*f*) für $R_a = 5000$ Ohm zeigt den Übergang zwischen dem Verlauf der Kurve (*g*) und den Kurven (*h*) und (*i*). Die Beziehungen zwischen dem Umkehrstrom und der Hochfrequenzstromstärke könnten zu der Vermutung Anlaß geben, daß der Umkehrstrom ein Thermostrom sei und mit der Ursache des Gleichrichtereffekts, der Sperrschicht, in keinem Zusammenhang stehe, sondern

vielleicht nach Durchschlagen der Sperrschicht wirksam sei. Dem spricht erstens entgegen das Auftreten des Effekts bei Anwendung eines Kontaktpaares *PbS—PbS*, deren Kontakte (Spitze und Platte) sich lediglich durch ihre Größe voneinander unterscheiden. Ferner läßt sich fest-

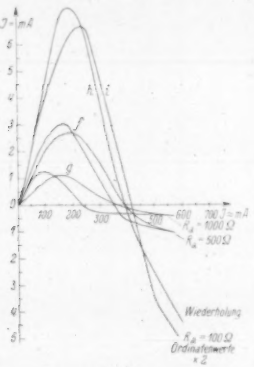


Fig. 5.

stellen, daß der Umkehrstrom bei kurzzeitiger Belastung größer ist als bei langer. Es ist verständlich, daß die Sperrschicht sich unter dem Einfluß langanhaltender Belastung stark verändert, es ist dieses Verhalten auch aus einigen Wiederholungskurven zu beobachten. Kurve (*h*) im Vergleich zu (*i*) in Fig. 5 zeigt z. B., wie sowohl Gleichrichtermaximum als

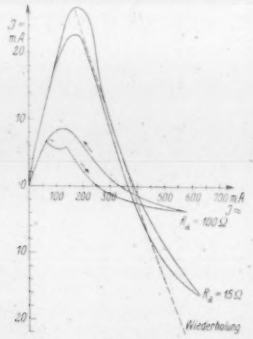


Fig. 6.

auch der Umkehrstrom im Verhältnis 1:2 abgenommen haben. Man erkennt somit, daß beide Effekte an die Qualität der Sperrschicht und damit an ihr Vorhandensein gebunden sind.

Fig. 6 stellt eine andere Meßreihe in Analogie zu Fig. 5 dar. Obwohl eine andere Kontaktstelle gemessen wurde, liegt das positive Maximum, der Nullwert und der höchst erzielbare Umkehrstrom, bei nahezu den gleichen Stromwerten des Hochfrequenzstromes wie bei Fig. 5.

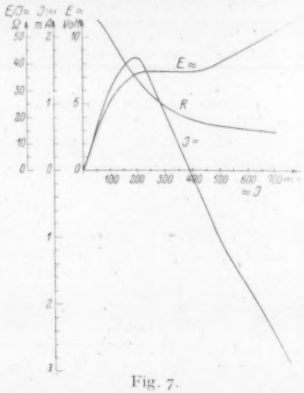


Fig. 7.

Eine weitere Messung an anderer Kontaktstelle ist in Fig. 7 dargestellt. Auch hier liegt wie in Fig. 5 und 6 das positive Maximum bei etwa 200 mA, der Nullwert bei 400 mA und der dem positiven Maximum gleiche Umkehrstrom bei 600 mA. Bei dieser Kontaktstelle ließ sich der Umkehrstrom sogar auf den $1^1/_2$fachen Betrag des positiven Maximums steigern. Darüber hinaus fand Durchschlag statt.

Die Stromwerte des Hochfrequenzstromes sind natürlich nur relativ zu bewerten, da im Detektorkreis sich die Kapazität *C* der Siebkette befand, die eine beträchtliche Phasenverschiebung zwischen Strom und Spannung verursacht.

In das Diagramm ist ferner noch der Verlauf der Hochfrequenzspannung eingetragen. Es ist bemerkenswert, daß die Spannung im Bereich vom positiven Maximum bis zum Nullwert des Gleichstromes vollkommen konstant bleibt und erst dann allmählich steigt. Die Kurve *R*, die auch in das Diagramm aufgenommen ist, stellt die errechneten Werte des Quotienten aus der Hochfrequenzspannung und dem Hochfrequenzstrom dar. Die Werte sind ebenfalls relativ, denn der Nenner müßte auch mit dem Phasenfaktor des Verschiebungsstromes multipliziert werden.

Die Betrachtungen sollen nun noch auf den Verlauf des Hochfrequenzstromes in Abhängigkeit von der Hochfrequenzspannung ausgedehnt werden. Die graphische Darstellung zeigt Fig. 8. Die Kurve (*e*) entspricht der ebenfalls mit (*e*)

bezeichneten Gleichstromkurve in Fig. 3. Der Verlauf erstreckt sich auf den Bereich des normalen Gleichrichtereffekts und ist linear. Beim Erreichen der Grenzspannung tritt eine Widerstandserniedrigung ein, die erhalten bleibt, so daß beim Abwärtsgehen eine Schleife entsteht.

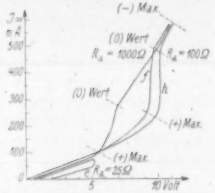


Fig. 8.

Steigert man nun die Spannung über die Grenzspannung, so steigt der Strom plötzlich sehr stark an (f). Die Kennlinie bildet einen scharfen Knick und verläuft fast parallel zur Stromachse. Die Lage dieses Knickes fällt mit dem gleichstromseitigen positiven Maximum zusammen. Oberhalb dieses Knickes verläuft der Hochfrequenzstrom wieder linear bis zu einem zweiten Knick, der mit dem Nullwert des Gleichstroms zusammenfällt. Oberhalb dieses zweiten Knickes ist der Hochfrequenzstrom wieder linear, aber die Steilheit ist flacher als im vorher geschilderten Bereich, jedoch steiler als in dem Anfangsstück. Beim Erreichen des negativen Höchststromwertes scheint jedoch eine weitere Widerstandsänderung eingetreten zu sein, denn beim Senken der Spannung zeigt der Hochfrequenzstrom einen völlig veränderten Verlauf. Das steilgeneigte Stück zwischen den beschriebenen Knicken liegt jetzt bei 9,5 Volt. Es ist noch ausgeprägter als vorher. Die Lage des positiven Maximums und des Nullwertes des Gleichstromes liegen wieder an den Knicken, haben sich aber weit verlagert. Daß dieser Zustand erhalten bleibt, zeigt die anschließend aufgenommene Kurve (h). Sie liegt noch etwas weiter nach rechts, vermutlich unter dem Einfluß des verkleinerten äußeren Widerstandes, da ja der sonstige Verlauf vollkommen ähnlich ist.

Aus der Betrachtung geht die Abweichung der Leitungsart vom Ohmschen Gesetz hervor. Damit tritt die neue Frage auf, welchen Anteil die leitende und welchen die sperrende Phase an diesem eigentümlichen Leitungsmechanismus haben.

Untersuchungen mit dem Kathodenstrahloszillographen.

Versuchsanordnung. Um diese Fragen und die speziellen Vorgänge am Detektor beim Betrieb mit Wechselstrom zu untersuchen, wurden die Messungen mit einem Kathodenstrahloszillographen fortgesetzt. Die Wirkungsweise der Braunschen Röhre ist bekannt. Erwähnt sei nur, daß durch Anordnung zweier um 90° gegeneinander verdrehter Ablenkplattenpaare der Kathodenstrahl in zwei zueinander senkrechte Richtungen abgelenkt werden konnte. Auf diese Weise war es möglich, an das eine Plattenpaar die zu messende Spannung und an das andere die längs eines Ohmschen Widerstandes abfallende Spannung, die ja durch Gültigkeit des Ohmschen Gesetzes ein Bild des Stromes liefert, anzulegen und so eine Stromspannungscharakteristik aufzunehmen.

Um die Abhängigkeit des Stromes und der Spannung von der Zeit darzustellen, was besonders dann von Wert ist, wenn eine Charakteristik Schleifen bildet, wurde das zweite Ablenkplattenpaar für die zeitliche Ablenkung benutzt. Letzteres wurde mit einem Kondensator von etwa 3000 cm Kapazität verbunden, zu dem ein Glimmentladungsrohr parallelgeschaltet war. Der Kondensator wurde in den Anodenstromkreis einer durch eine Sättigungsstromcharakteristik ausgezeichneten Elektronenröhre gelegt, so daß der Kondensator in der Zeiteinheit mit der gleichen Ladungsmenge aufgeladen wird. Aus der Beziehung $V = \frac{Q}{C}$ (V = Spannung, Q = Ladungsmenge, C = Kapazität) folgt, daß die Spannung am Kondensator und damit an den Ablenkplatten zeitproportional steigt und auch die Ablenkung des Kathodenstrahls entsprechend erfolgt. Erreicht nun die Spannung des Kondensators die Zündspannung der Glimmstrecke, so entladet sich der Kondensator augenblicklich, und die Spannung sinkt auf die Löschspannung des Glimmrohres. Der geschilderte Vorgang wiederholt sich, und es entsteht eine Schwingung, deren Frequenz abhängig ist von der Ladungsmenge Q, der Größe der Kapazität C und dem Arbeitsbereich, d. h. der Differenz aus Zünd- und Löschspannung der Glimmstrecke. Derartige Schwingungen werden als Kippschwingungen bezeichnet.

Zur Fixierung der Oszillogramme wurde eine Filmkamera[1]) $F = L : 3{,}5$ benutzt, die sowohl mit einem Gang für Einzelaufnahmen als auch mit einem Schnellgang für Zeitlupenaufnahmen ausgerüstet war. Die Kamera war mit dem Oszillographen starr verbunden, so daß die Einstellung auch beim Wechseln der Filme erhalten blieb. Die Ablenkungsempfindlichkeit betrug 1,45 mm pro Volt auf dem Film. Die Spannungskurven wurden so gewonnen, daß das Ablenkplattenpaar direkt an die Gleichrichterzelle angeschlossen

1) Die Filmkamera wurde von der Firma Heinkele in Münster kostenlos zur Verfügung gestellt, wofür ich ihr meinen besten Dank ausspreche.

wurde und somit der Spannungsabfall längs des Detektors sichtbar wurde. Die Frequenz des Wechselstromes betrug 50 Hz.

Durchführung der Versuche. Zunächst sollen wieder die Verhältnisse innerhalb des normalen Gleichrichtereffekts dargestellt werden. Fig. 9 (s. Tafel XIII) ($R_a = 10000$ Ohm) stellt in Aufnahme (*a*) den Spannungsabfall längs der Zelle in Abhängigkeit von der Zeit dar. Die Ablenkung erfolgte von rechts nach links. Man erkennt eine ausgeprägte Verschiedenheit der Halbphasen, und zwar stellt der Bogen den Spannungsabfall längs der Zelle bei der sperrenden Halbphase und die in der Nullinie verlaufende Gerade den bei der leitenden Halbphase dar. Aufnahme (*b*) zeigt das Bild des gleichgerichteten Stromes. Infolge des hohen äußeren Widerstandes ist der Unterschied der beiden Halbphasen recht wenig ausgeprägt. Die Aufnahme (*c*) stellt endlich das Bild der Wechselspannung dar, aus dem man erkennen kann, daß die Maschine einen tatsächlich einwandfreien Wechselstrom lieferte. In der gleichen Weise ist in Fig. 10 (s. Tafel XIII) eine Reihe Spannungsstrom- und Maschinenspannungsbildern bei verschiedenem äußeren Widerstand zusammengestellt, und zwar innerhalb des Bereiches des normalen Detektoreffekts. Es wurde dabei so verfahren, daß die Wechselspannung bis zum Maximum des Gleichrichterstromes gesteigert wurde. Die Spannungsbilder (Reihe *a*) sehen dabei für alle äußeren Widerstände ungefähr gleich aus. Insbesondere liefert die Sperrhalbphase stets ein ziemlich gleiches Bild. Die leitende Halbphase liefert bei hohen äußeren Widerständen eine in der Nullinie verlaufende Gerade. Bei niedrigen äußeren Widerständen zeigt sich dagegen ein kleiner Bogen, der dem Spannungsabfall des verhältnismäßig hohen Gleichstromes entspricht.

Die Strombilder verhalten sich unter dem Einfluß des äußeren Widerstandes ganz anders. Bei kleinen und mittleren äußeren Widerständen ist die Unipolarität recht ausgeprägt, bei zunehmendem Widerstand nähert sich aber das Strombild mehr und mehr dem Wechselstrombild (Reihe *c*), obwohl das zugehörige Spannungsbild vollkommene Unipolarität aufweist. In der nachstehenden Tabelle sind die aus den Kurven ermittelten Werte für die sperrende und leitende Halbphase übersichtlich zusammengestellt.

Fig. 10 (s. Tafel XIII). Unterhalb der Grenzspannung.

	Versuch 1	Versuch 2	Versuch 3	Versuch 4
1. R_a (Ohm)	6000	1000	200	50
2. J Gl. (Milliamp.)	0,6	3,0	8,4	10,8
3. L (Milliwatt)	2,16	9,0	14,8	5,2
4. E sperrend (Volt)	5,86	5,53	4,82	4,48
5. E leitend	0,69	0,90	1,38	1,38
6. J sperrend (Milliamp.)	1,72	1,79	1,73	2,78
7. J leitend	2,42	5,38	12,7	20,6

Hier bedeuten: 1. R_a = der äußere Widerstand des Kreises. 2. J Gl. (Milliamp.) = der im Galvanometer gemessene Gleichstrom. 3. $L = J^2 \cdot R_a$ = die errechnete Leistung in Milliwatt. 4. E sperrend = Spannungsabfall längs der Zelle in Sperrichtung. 5. E leitend = dgl. in leitender Richtung. 6. J sperrend = Strom in Sperrichtung in Milliamp. 7. J leitend = Strom in leitender Richtung in Milliamp.

Betrachtet man den Verlauf der Werte bei verschiedenen äußeren Widerständen, so zeigt sich folgendes: Die durch den Detektor gleichgerichtete und vom Galvanometer angezeigte Gleichstromstärke steigt mit abnehmendem äußeren Widerstand. Die errechnete Gleichstromleistung (vgl. Reihe 3) geht hingegen bei 200 Ohm über ein ausgeprägtes Maximum. In der Sperrichtung ist der Spannungsabfall in weiten Grenzen konstant (Reihe 4) und liegt die Grenzspannung wieder bei 5 Volt. Eine Abweichung zeigt sicherst für R_a kleiner als 200 Ohm. Der Sperrstrom ist auch nahezu unabhängig von R_a. Die Abweichungen, welche vorkommen, sind wohl auf eine geringe Überschreitung der Grenzspannung zurückzuführen.

Für die leitende Halbphase ist der Verlauf anders. Die Spannung steigt mit fallendem äußerem Widerstand infolge der höheren Stromstärke. Die Stromstärke selbst steigt sehr stark an (Reihe 7).

Spannungs- und Strombilder bei einsetzendem Umkehrstrom. Die Verhältnisse sind dargestellt in Fig. 11 und 12 (s. Tafel XIII). Die Ablenkungsrichtung geht ebenfalls von rechts nach links. In Fig. 11 $R_a = 1000$ Ohm stellt Aufnahme (*a*) noch einmal das Spannungsbild bei maximalem Gleichstrom dar; (*b*) ist das zugehörige Strombild. Man erkennt die ausgezeichnete Gleichrichterwirkung. Bei den Bildern (*c*) und (*d*) wird nun die Grenzspannung überschritten. Die Spannung längs der Zelle folgt nicht mehr der Sinuslinie des Wechselstromes, sondern fällt vor Erreichung des Maximums sehr stark ab. Das zugehörige Strombild (*e*) zeigt für die leitende Halbphase normalen Verlauf, bei der sperrenden hingegen bis zur Erreichung der Grenzspannung den verhältnismäßig geringen Sperrstrom. Mit einsetzendem Spannungsabfall längs der Zelle in Sperrichtung setzt ein lawinenartiges Ansteigen der Stromstärke ein, die jetzt

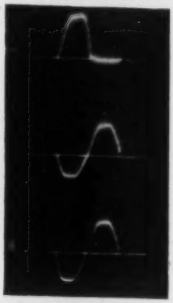


Fig. 9.

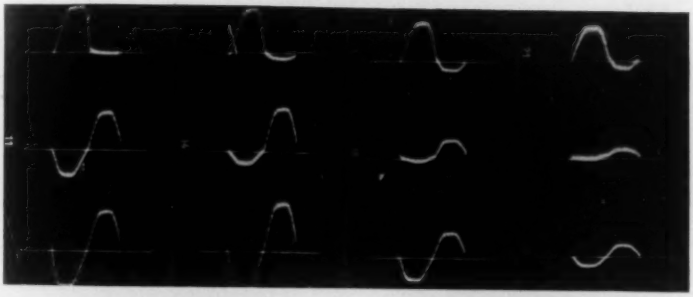


Fig. 10.

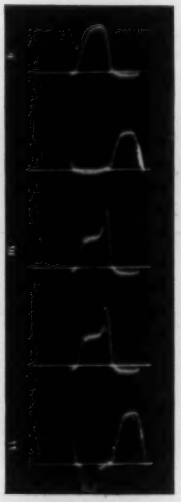


Fig. 11.

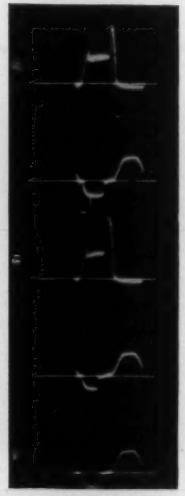


Fig. 12.

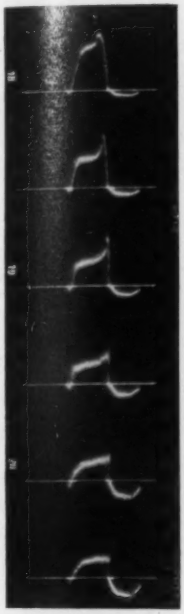


Fig. 13.

Fig. 14.

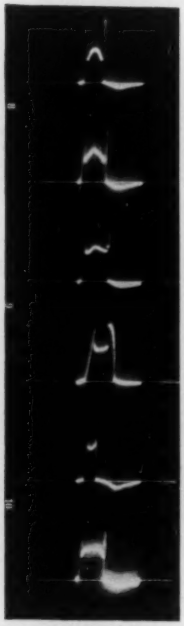


Fig. 15.

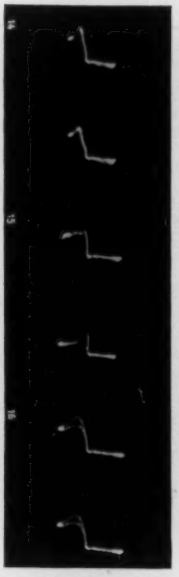


Fig. 16.

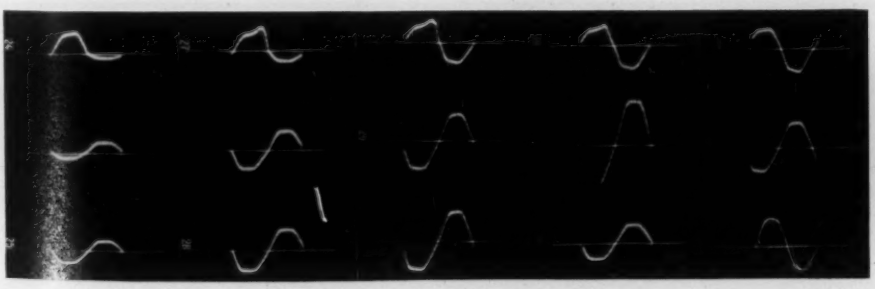


Fig. 17.

Versuch 1.	Versuch 2.	Versuch 3.	Versuch 4.	Versuch 5.
− 4,9 Milliamp.	+ 2,4 Milliamp.	0	− 3 Milliamp.	− 6,6 Milliamp.

Darstellung des Spannungsabfalls (Reihe *a*), des Stromes (Reihe *b*) und der Maschinenspannung (Reihe *c*) oberhalb der Grenzspannung.

o

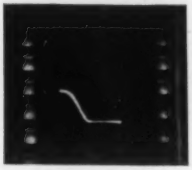


Fig. 18.

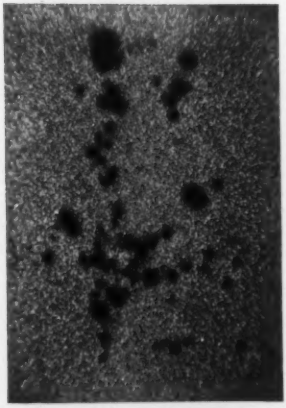


Fig. 19.

Fig. 20.

gemäß der Sinusfunktion verläuft, bis die Grenzspannung unterschritten ist. Unterhalb derselben fließt wieder der verhältnismäßig schwache Sperrstrom.

Ist der äußere Widerstand hinreichend groß, so steigt auch die Spannung längs der Zelle bei abnehmender Stromstärke wieder an [vgl. Fig. 12 (*a*) und (*c*) mit Fig. 11 (*c*) und (*d*)]. R_a betrug bei den Aufnahmen 3000 Ohm in Fig. 12, dagegen 1000 Ohm in Fig. 11. Die Aufnahmen (*b*, *d* und *e*) sind die zu (*a*) und (*c*) gehörigen Strombilder.

Bei den Aufnahmen in Fig. 13, (s. Tafel XIV) die wieder Bilder des Spannungsabfalles längs der Zelle liefern, wurde so verfahren, daß der äußere Widerstand unverändert blieb, aber die Spannung des Wechselstromgenerators mehr und mehr gesteigert wurde, so daß der resultierende Gleichstrom gegen Null ging. Die linke Seite der Kurven stellt den Spannungsabfall in der sperrenden Richtung und die rechte Seite den in der leitenden Richtung dar. Es zeigt sich, daß der Spannungsabfall in der sperrenden Richtung immer geringer wird, während der in der leitenden fortgesetzt zunimmt. Man erkennt sogar auf dem letzten Bilde die Gleichheit des Spannungsabfalls in beiden Richtungen. Es ist nun also erklärlich, weshalb der resultierende Gleichstrom nach Überschreitung der Umkehrspannung sich zunächst stetig dem Nullpunkt nähert.

Fig. 14 und 15 (s. Tafel XIV) zeigen noch eine Reihe von Spannungsbildern, die verschiedene Stadien erkennen lassen. Bei diesen Aufnahmen befand sich an Stelle des äußeren Widerstandes R_a eine große Induktivität. Dabei zeigte sich folgendes: Bei Steigerung der Maschinenspannung über die Grenzspannung ist die Charakteristik in Sperrichtung zunächst positiv, dann negativ bis zum Scheitelwert der Spannung und darnach entsprechend umgekehrt. Dies ist zu erkennen an den Aufnahmen (*a*, *b* und *c*) Fig. 14. Bei dem Bild (*d*) verläuft die negative Charakteristik nur während einer kurzen Zeit; während eines größeren Intervalls verläuft die Charakteristik unausgeprägt. In der Aufnahme (*e*) ist nun die Charakteristik zunächst positiv, dann fällt sie sehr tief ab (negativ), verläuft dann aber wieder positiv bis zum Scheitelpunkt der Maschinenspannung. Anschließend folgen dann dieselben Arten der Charakteristik in umgekehrter Reihenfolge der Symmetrie entsprechend. Bild (*f* und *g*) zeigen dieselbe Darstellung. Die Anwesenheit der Selbstinduktion hatte zur Folge gehabt, daß der Spannungsabfall längs der Zelle eine zeitliche Verkürzung erfuhr und die einzelnen Vorgänge sehr zusammengedrängt erscheinen. Durch Zwischenschalten eines Ohmschen Widerstandes in den Detektorkreis wurde die Wirkung der Selbstinduktion teilweise rückläufig gemacht und so die Bilder (*h*, *i*, *j*, *k* und *l*) Fig. 15 bei verschiedenen äußeren Widerständen gewonnen. Die oben geschilderte Aufeinanderfolge von positiver, negativer und wieder positiver Charakteristik ist besonders an der Aufnahme (*i*) zu erkennen.

In Fig. 16 (s. Tafel XIV) sind einige Stromspannungskurven dargestellt, und zwar ist als Ordinate die Spannung und als Abszisse die Stromstärke gewählt. Der Bereich ist der der beginnenden Umkehr. Die leitende Halbphase ist durch den waagrechten Strich dargestellt und die sperrende Halbphase durch die vertikale Linie mit der anschließenden Schleife links oben. Die Bilder zeigen für die sperrende Richtung deutlich, wie nach Überschreitung der Grenzspannung die Charakteristik negativ wird; dabei lassen einige Bilder wieder Schleifen erkennen.

Der Umkehrstrom. In Fig. 17 (s. Tafel XIV) ist nun eine Zusammenstellung von Spannungsbildern, Strombildern und Bildern der Maschinenspannung bei fortschreitendem Umkehreffekt wiedergegeben. Bild *1* zeigt zunächst das positive Maximum. Die Unipolarität ist gut ausgeprägt. Bei den nun folgenden Bildern *2*, *3*, *4* und *5* erkennt man, daß die Spannung in der sperrenden Richtung abnimmt und in der leitenden steigt. Bei *3* ist die Gleichheit der beiden Bogen vorhanden. Die Stromstärke am Galvanometer, die unter den einzelnen Bildern eingetragen ist, war daher Null. Bei den Bildern *4* und *5* war dagegen der Spannungsabfall in leitender Richtung bereits größer als in sperrender, so daß der Gleichstrom entgegengesetzte Richtung aufwies. Auch aus den Strombildern ist die fortschreitende Zunahme der Stromstärke in Sperrichtung zu erkennen.

Versuche mit unsymmetrischem Wechselstrom. Während bei den bisherigen Versuchen nur in der Sperrichtung ein Wechsel der Charakteristik zu erkennen war und das Unbrauchbarwerden der Kontaktstellen wohl ebenfalls in der sperrenden Richtung sich abspielte, sollte jetzt versucht werden, auch in leitender Richtung eine höhere Belastung zu erzielen. Dies wurde dadurch erreicht, daß dem Wechselstrom eine Gleichstromquelle vorgeschaltet wurde, so daß man den Arbeitsbereich beliebig weit in die leitende Richtung verschieben konnte. Die jetzt erhaltene Charakteristik zeigt Fig. 18 (s. Tafel XV). Bei diesem Bilde wurde als Abszisse die Spannung und als Ordinate die Stromstärke gewählt. Die sperrende Phase ist durch den waagrechten Linienzug dargestellt, während die leitende nach links oben verläuft. Hierbei zeigt sich als neue Erscheinung ein ziemlich scharfer Knick in der oberen Ecke, der auf einen Mangel an Ladungsträgern oberhalb einer gewissen Stromstärke schließen läßt.

Austritt von Elektronen aus dem Bleisulfid. Durch eine große Anzahl von Versuchen ist wahrscheinlich gemacht worden, daß der Detektorstrom ein Elektronenstrom ist, der aus dem Bleisulfid austritt. Um hierfür einen direkten Nachweis zu liefern, verfuhr ich folgendermaßen: Es wurde ein Plattenkondensator hergestellt, dessen eine Platte eine Bleisulfidfläche und dessen andere Platte eine Metallfläche war. Das Dielektrikum bildete der Film, dessen Emulsionsseite der Bleisulfidfläche zugekehrt war. Dieser Kondensator wurde an eine Hoch-, später auch an eine Niederfrequenzwechselspannung angeschlossen. Es zeigten sich nach der Entwicklung an einigen Stellen Schwärzungen der Filmschicht. Fig. 19 (s. Tafel XV) stellt die mikroskopische Vergrößerung dar[1]).

Wurde der Film mit der Schichtseite zur Metallplatte eingespannt, so trat bei gleicher Spannung keine Schwärzung ein. Hieraus läßt sich schließen, daß die Elektronen aus dem Bleisulfid und nicht aus dem Metall ausgetreten sind. Die Schwärzung blieb ebenfalls aus, wenn man den Film zwar wie zuvor einspannte, jedoch keine oder zu niedrige Spannung anlegte, woraus zu ersehen ist, daß die Schwärzung nicht durch einen Fehleffekt, z. B. chemische Wirkung des *PbS* usw., zu erklären ist.

Nun liegt nahe für die Schwärzung die Spitzenwirkung der Kristallaggregate verantwortlich zu machen. Zur Prüfung dieser Frage wurde der Kristall abgedreht und die Auflagefläche ballig geschliffen und poliert. Die frische Fläche wurde auf Gleichrichterwirkung untersucht. Sie war auf der ganzen Fläche ziemlich gleichmäßig empfindlich. Fig. 20 (s. Tafel XV) zeigt das mit Hilfe des polierten Kristalls[2]) erhaltene Schwärzungsbild. Der Einfluß der Sperrschicht auf den Elektronenaustritt kommt dabei zum Ausdruck. In der Mitte war die Sperrschicht durch den Auflagedruck verdrängt, dort fehlt die Schwärzung.

Der Halbschatten zeigt den Einfluß einer dünnen und der tiefschwarze Rand die Wirkung der unverdrängten Sperrschicht. Zum Schluß dieses experimentellen Teiles möge noch hinzugefügt werden, daß alle von mir untersuchten Detektoren sich ähnlich verhalten wie das doppeltsublimierte Bleisulfid. Die Güte der Gleichrichterwirkung ist jedoch an die geeignete Dimensionierung des äußeren Widerstandes geknüpft, die bei den verschiedenen Materialien und Kombinationen sehr verschieden sein kann.

1) Die mikroskopischen Vergrößerungen wurden im Mineralogischen Institut der Universität Münster hergestellt.

2) Mit einem Metalluntersuchungsmikroskop wurde die Fläche betrachtet. Es waren keine Kratzer und keine Ecken zu beobachten.

Besprechung der Versuchsergebnisse.

Die Hauptergebnisse der vorliegenden Arbeit sind folgende:

1. Bei reinem doppeltsublimiertem Bleisulfid fließt bei kleinen Wechselspannungen der größere Strom, wenn von der Spitze zur Fläche die positive Halbphase übergeht.
2. Unterhalb der Grenzspannung nimmt bei gleicher Spannung die Gleichstromstärke im Detektorkreis mit abnehmendem äußeren Widerstand zu.
3. Die Leistung ($I^2 \cdot R_a$) hat bei einem bestimmten äußeren Widerstand ein Maximum.
4. Unterhalb der Grenzspannung ist die Charakteristik in sperrender wie in leitender Richtung positiv.
5. Steigert man die Spannung, so erreicht die Gleichstromstärke ein Maximum (Grenzspannung), um darauf zu fallen und schließlich in entgegengesetzter Richtung zu fließen (Umkehreffekt).
6. Eine jungfräuliche Stelle ist bei kleinen Spannungen weniger empfindlich als nach der Belastung. Bei Steigerung der Spannung bis zur Grenzspannung treten in der Gleichstromkurve Knicke auf. Die Kurve, welche den Verlauf des gleichgerichteten Stromes in Abhängigkeit von der angelegten Hochfrequenzspannung darstellt, zeigt zwar auch an einer jungfräulichen Stelle die Umkehr, deckt sich aber nicht mit der an derselben Stelle nach der Belastung erhaltenen Kurve.
7. Die Kurven, welche man bei verschiedenem äußeren Widerstand an ein und derselben vorher belasteten Stelle gewinnt, zeigen beim Herauf- und nachherigen Heruntergehen mit der Spannung verschiedenen Verlauf und bilden daher Schleifen.
8. Oberhalb der Grenzspannung zeigt die leitende Halbphase positive Charakteristik, die sperrende Halbphase dagegen verläuft negativ; der Strom steigt lawinenartig an und erreicht gleiche, sogar größere Werte als in der leitenden Richtung; daher Stromumkehr im Gleichstromkreis.
9. Das Austreten von Elektronen wurde photographisch nachgewiesen.

Bei Erklärung der Erscheinungen muß man berücksichtigen, daß Metalle und Halbleiter im vorliegenden Zusammenhang gleichartige Eigenschaften zeigen. Die Detektoren: Platinfläche–Schwefel–Platinspitze oder Platinfläche-Pyridin–Platinspitze verhalten sich wie der hauptsächlich untersuchte Detektor: Bleisulfidfläche–Sperrschicht–Platinspitze[1]). Bei dem Detektor

1) Vgl. u. a. H. Geismann, Physik. Zeitschr. **36**, 132–138, 1935.

besteht die Sperrschicht aus adsorbierten Schichten[1]. Wir wissen aber, daß im allgemeinen die Adsorption nicht gleichmäßig auf der ganzen Oberfläche erfolgt[2], sondern an gewissen Stellen bevorzugt ist. Es liegt nahe anzunehmen, daß dieses Stör- oder Lockerstellen sind. Hier findet eine Anhäufung der Moleküle des Isolators statt, während benachbarte Stellen frei sein können. Letztere werden selbstverständlich keine Unipolarität zeigen.

Für die Dielektrika gilt das Coehnsche Gesetz: bei der Berührung zweier Dielektrika wird derjenige Stoff positiv, welcher die größere Dielektrizitätskonstante besitzt.

Unsere Kenntnisse über den Austritt von Elektronen aus Metallen sind dagegen noch sehr unbefriedigend. Sicher festgestellt wurde, daß beim lichtelektrischen Effekt[3]) der Austritt der Elektronen aus Metallen durch eine auf der Oberfläche adsorbierte, sehr dünne Schicht (vielleicht Monoschicht) begünstigt, durch eine größere Anzahl von adsorbierten Schichten dagegen vermindert wird[4]). Durch die erste adsorbierte Schicht wird also im allgemeinen die Austrittsarbeit herabgesetzt.

Über die Beschaffenheit der Oberfläche eines Metalls bezüglich seiner Ladung stehen sich zwei Anschauungen gegenüber. Nach der von Debye ist die Oberfläche von einer Elektronenwolke umgeben, nach der von Lenard-Bühl[5]) ist dagegen die Oberfläche positiv geladen. Wie aus den sorgfältigen Versuchen von Bühl hervorgeht, gibt jedenfalls reines gasfreies Quecksilber beim Zerstäuben nur positive Träger; hieraus schließt er, daß dasselbe im gasfreien Zustand eine positive Oberfläche hat und eine Elektronenwolke nicht besteht. Um dies zu erklären, nimmt er an, daß in der äußersten Molekularschicht nur geringe Nahewirkung vorhanden ist, entsprechend dem dort herrschenden geringen inneren Druck der Molekularkräfte, und außerdem daß die Elektronen durch die Molekularkräfte nach dem Innern gezogen werden. Adsorbierte Gase und unedle, in Quecksilber gelöste Metalle geben leichter Elektronen her, es müssen somit hierdurch auch negative Ladungen auf der Oberfläche entstehen.

Wir übertragen das Ergebnis von Bühl auf alle Metalle und haben dann für die aus einem Dielektrikum bestehenden Adsorptionsschichten folgendes Bild: in dem Metall befindet sich auf der Oberfläche zunächst eine positive Ladung, die Elektronen sind dagegen im Innern angereichert. Sie können nicht alle frei sein, da sie den Zusammenhalt der positiven Ionen in dem festen Metall bedingen. Die positive Ladung der Metalloberfläche erzeugt in der adhärierenden Schicht Dipole. Wegen der größeren Entfernung werden die Moleküle der zweiten, dritten usw. Schicht nicht so stark polarisiert. Unter den adsorbierten Molekülen des Dielektrikums werden sicherlich einige sein, welche ihr Elektron an das Metall abgeben. Diese laden sich also positiv und in der Metalloberfläche befinden sich jetzt mehr Elektronen als ohne die adsorbierte Schicht. Aus zwei Gründen nimmt daher die lichtelektrische Empfindlichkeit bei Anwesenheit einer Fremdschicht zu: erstens die Zahl der Elektronen in der Oberfläche ist größer geworden; zweitens die positiven Moleküle des Dielektrikums ziehen die Elektronen aus dem Metall heraus, wirken also etwa wie das Gitter in einer Dreielektrodenröhre.

Wir lassen jetzt einige Schichten sich an das Metall anlagern und bringen eine Spitze in das Dielektrikum, haben also dann einen Detektor. Wie Rother[1]) nachgewiesen, findet zwischen zwei in einem sehr kleinen Abstand (unter einer Lichtwellenlänge) befindlichen Kontakten schon bei geringster Spannung (schon bis 1 Volt abwärts) ein Stromübergang statt. Bei diesen Versuchen war sorgfältig darauf geachtet, daß sich nur trockene Luft[2]) oder ein Vakuum (keine Fremdkörper wie Wasser, Staub usw.) zwischen den Elektroden befand. Die Stromstärke betrug nur 10^{-14} Ampere. Bei dem Detektor sind aber die beiden Elektroden in das Dielektrikum eingebettet, das wie oben auseinandergesetzt, den Austritt der Elektronen aus dem Metall befördert. Die Elektronen werden teils durch die Zwischenräume zwischen den Molekülen der Sperrschicht von der Kathode zur Anode fliegen. Andere werden zwar durch die Moleküle des Dielektrikums gebremst[3]), gelangen aber auch zur Anode. Diese beiden Elektronenarten bedingen den Primärstrom. Einzelne Elektronen lagern sich an die Moleküle des Dielektrikums, polarisieren sie und die Nachbarmoleküle. Unter

1) F. Heineck, Physik. Zeitschr. **35**, 113—118, 1934 (H. 3).

2) A. Kemper, Zeitschr. f. phys. Chem. (A) 189, 275, 1934; allda auch weitere Literatur.

3) B. Abendroth, Zeitschr. f. Phys. **85**, 530, 1933; R. Suhrmann, Physik. Zeitschr. **32**, 930, 1931; Zeitschr. f. Phys. **73**, 709, 1932; Physik. Zeitschr. **34**, 877, 1933; P. Lukirsky, A. Sosima, S. Wekschinsky u. T. Zarewa, Zeitschr. f. Phys. **71**, 306, 1931.

4) Wenn der adsorbierte Stoff eine große Affinität zum Elektron hat, kann er selbst in einer Monoschicht den lichtelektrischen Strom herabsetzen.

5) A. Bühl, Ann. d. Phys. **80**, 140, 1926; vgl. auch A. Coehn u. E. Duhme, Zeitschr. f. Phys. **27**, 358, 1924.

1) F. Rother, Ann. d. Phys. **44**, 1238, 1914.

2) Trockener Stickstoff und Sauerstoff werden an Metallen ganz wenig adsorbiert.

3) Vgl. J. Werner, Zeitschr. f. Phys. (erscheint demnächst).

dem Einfluß des äußeren Feldes und der wandernden freien Elektronen spalten diese gelockerten Moleküle leicht Elektronen ab und es bildet sich ein Sekundärstrom aus, dessen Stärke den Primärstrom weit übertreffen kann. Je kleiner der äußere Widerstand, je größer also die Primärstromstärke ist, um so größer wird auch der Sekundärstrom; d. h. der innere Widerstand E/J nimmt mit Abnahme des äußeren Widerstandes bzw. Zunahme der Stromstärke ab. Die Elektronen können längere Zeit an den Molekülen haften; es treten daher Trägheitserscheinungen auf. Ebenso wird sich die jungfräuliche Kurve von der belasteten unterscheiden, und je nachdem man mit der Spannung herauf- oder heruntergeht, wird man verschiedene Werte für die Stromstärke erhalten.

Die geladenen Moleküle stellen eine Raumladung dar, welche den Austritt der Elektronen aus dem Metall behindern. Dies wird sich besonders an der Spitze geltend machen. An der Platte kann man wegen ihrer Größe die Polarisation vernachlässigen. Machen wir daher die Spitze negativ, so wird der Strom wegen der die Spitze umgebenden negativen Raumladung klein sein, bei positiver Spitze dagegen groß.

Bei Steigerung der Spannung kehrt sich, wie die Versuche zeigen, der Strom um. Dieses läßt sich auf die Spitzenentladung zurückführen, also darauf, daß der negative Strom leichter aus einer Spitze heraustritt als der positive. Für hohe Potentiale ist von E. Warburg[1]) u. a. nachgewiesen worden, daß z. B. in Stickstoff der Strom bei dem Spitzenpotential -3310 Volt 200mal so stark war als bei dem Spitzenpotential $+5180$ Volt. Wenngleich bei den vorliegenden Versuchen die Spannungen auch 1000mal kleiner waren, so ist zu berücksichtigen, daß die Feldstärke infolge des molekularen Abstandes der Kontakte sicher nicht geringer war als bei den Versuchen von Warburg.

Die Ausbildung des Sekundärstromes bei Überschreitung der Grenzspannung in Sperrrichtung ist durch das lawinenartige Ansteigen der Stromstärke in Fig. 11 und 12 deutlich zu erkennen. Die infolge der hohen Feldstärke aus der Spitze austretenden Elektronen sprengen wegen ihrer großen Dichte die durch die vorangegangene Phase polarisierten, d. h. gelockerten Moleküle; indem aus diesen Elektronen austreten, nimmt die Leitfähigkeit lawinenartig zu. Dieser Vorgang wird so lange dauern, bis die Grenzspannung unterschritten ist. Dann bildet sich wieder der kleine Sperrstrom aus.

Man kann die Erscheinung beim Detektor vielleicht vergleichen mit denen beim Selen. Beim Belichten desselben werden Elektronen abgespalten (Primäreffekt). Diese verwandeln das schlechtleitende Selen in einen guten Leiter mit elektronischer Leitfähigkeit (Sekundäreffekt). Beim Detektor wird der Sekundäreffekt nicht durch die durch Licht ausgelösten Elektronen, sondern besonders stark durch die große Dichte der aus der Spitze bei höheren Spannungen austretenden Elektronen bewirkt.

Es erhebt sich noch die Frage, warum die von mir untersuchten, aus reinen Substanzen zusammengesetzten Detektoren gegenüber Gleichstrom nur geringe Unipolarität zeigen, bei Wechselstrom dagegen gute Detektoren sind. Wie meine Versuche zeigen, hängt der Grad der Unipolarität ab von dem Verhältnis des äußeren zum inneren Widerstand (d. h. Widerstand zwischen Spitze und Fläche). Man hat hierauf bisher nicht geachtet, sondern bei Prüfung, ob ein Stoff Unipolarität zeigt, je nach der Empfindlichkeit des benutzten Meßinstruments willkürlich den äußeren Widerstand gewählt. Ich bin fest überzeugt, daß beim systematischen Variieren der beiden Widerstände meine Detektoren unter bestimmten Versuchsbedingungen auch beim Gleichstrom gute Unipolarität zeigen werden. Hierüber sind Versuche im Gange.

Trotzdem ist es sicher, daß die Halbleiter wie *PbS* leichter Unipolarität zeigen als Metalle. Der Versuch auf *S* scheint mir hierfür eine Erklärung zu geben, die Halbleiter geben leichter Elektronen an das Dielektrikum ab als die Metalle; es werden daher auch die auf S. 506 geschilderten Vorgänge leichter bei den Halbleitern auftreten. Außerdem können bei diesen wegen ihrer verhältnismäßig geringen Leitfähigkeit leichter Verarmungsbereiche auftreten, die wie beim Dunkelraum der Entladungsröhre Unipolarität hervorrufen können.

Ergebnisse.

Eine Zusammenfassung der wichtigsten Ergebnisse befindet sich auf S. 506.

Die vorliegende Arbeit wurde im Physikalischen Institut der Westfälischen Wilhelms-Universität zu Münster ausgeführt. Zu besonderem Dank fühle ich mich dem Direktor des Instituts, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Geh.-Rat Prof. Dr. G. C. Schmidt verpflichtet für die vielen Mühen und Ratschläge.

Auch dem Direktor des Mineralogisch-Petrographischen Instituts, Herrn Prof. Dr. E. Ernst, danke ich herzlichst für die verschiedentliche Unterstützung bei meiner Arbeit.

Endlich danke ich noch dem Kuratorium der Piepmeyer-Stiftung für die freundliche Überlassung einiger Apparate.

Münster i. W., Februar 1935.

(Eingegangen 20. Februar 1935.)

1) Warburg, Ann. d. Phys. **2**, 310, 1900.

Über den Einfluß eines elektrischen Feldes auf die Viskosität von Flüssigkeiten[1]).

Von S. Dobiński.

Zusammenfassung.

Es wird festgestellt, daß der von einigen Forschern gefundene Einfluß eines elektrischen Feldes auf die Viskosität von Flüssigkeiten auf die Ionenbewegung zurückzuführen ist. Dieser Effekt nimmt nämlich mit fortschreitender Reinigung der Flüssigkeiten meistenteils bis zum völligen Verschwinden ab, und umgekehrt nimmt er bei fortschreitender Verunreinigung mit gewissen Beimengungen bis zu einer bestimmten Grenze zu. Er hängt sowohl von der Art des Lösungsmittels wie auch von der des gelösten Körpers ab und tritt nur in polaren Lösungsmitteln auf. Es ergibt sich, daß bei aliphatischen Lösungsmitteln die Viskosität im elektrischen Felde zunimmt, bei aromatischen hingegen abnimmt. Messungen in Feldern von verschiedener Intensität ergeben, daß der Effekt dem Quadrate der Feldstärke proportional ist. In Wechselfeldern ergab sich in keinem Lösungsmittel ein meßbarer Effekt.

§ 1.

Schon oft wurden experimentelle Untersuchungen des Einflusses eines elektrischen Feldes auf die Viskosität von Flüssigkeiten vorgenommen, ohne indessen zu übereinstimmenden Ergebnissen zu führen. Die verschiedenen Messungsmethoden führten zu einander widersprechenden Resultaten.

König[2]), der, soweit mir bekannt ist, als erster systematische Untersuchungen dieser Art durchführte, brachte die Kapillare eines Ostwaldschen Viskosimeters zwischen die Belegungen eines Kondensators. Die Messung der Durchflußzeit vor und nach Ladung des Kondensators ergab keinen merklichen Unterschied. Zu abweichenden Ergebnissen gelangten A. W. Duff[3]), der die Fallzeit eines Quecksilbertropfens maß, wie auch Quincke[4]), der das Schwingungsdekrement einer an der Schale einer analytischen Waage angehängten Glaskugel untersuchte. In beiden Fällen wurden die Messungen zwischen den Belegungen eines in die Flüssigkeit getauchten Kondensators ausgeführt. Duff beobachtete Zunahme der Viskosität in Glyzerin und Abnahme in Paraffinöl. Quincke hat für einige von ihm untersuchte Flüssigkeiten nachgewiesen, daß die Zunahme der Viskosität der Dielektrizitätskonstante und der Feldstärke annähernd proportional ist. Dieser Zuwachs sollte bei zur Schwingungsrichtung senkrechter Feldrichtung größer sein als bei paralleler.

Diese Resultate wurden von Pochettino[1]) bestätigt, der im elektrischen Feld eine Zunahme der Viskosität von 1 Proz. bei Petroleum, bis 4 Proz. bei Xylol feststellte. Die Methode Pochettinos beruhte auf der Messung des Schwingungsdekrements eines bifilar aufgehängten flachen Kondensators, der mit der untersuchten Flüssigkeit gefüllt war. Ercollini[2]) hingegen erhielt bei Anwendung einer etwas abgeänderten Kondensatorform vollkommen negative Resultate.

Auch Pacher und Finazzi[3]) bemerkten bei Anwendung der Durchflußmethode keinerlei Einfluß des Feldes. Die Flüssigkeit floß bei ihnen zwischen zwei konzentrischen Glasröhrchen hindurch. Das innere Röhrchen war mit Quecksilber gefüllt, das äußere mit Zinnfolie umhüllt, wodurch ein Zylinderkondensator entstand.

Ein positives Ergebnis erhielten bei Anwendung der Durchflußmethode Herzog, Kudar und Paersch[4]) Das von ihnen benutzte Viskosimeter war mit einer Kapillare von quadratischem Querschnitt versehen. Zwei Wände der Kapillare waren aus Glas, die zwei anderen, mit ihnen verkitteten, aus Platin. Die letzteren dienten gleichzeitig als Elektroden. Für eine Reihe von Dipolflüssigkeiten stellten sie eine Zunahme der Viskosität von der Größenordnung von einigen Prozent fest, die größte (18 Proz.) für Äthyläther. Die Viskosität dipolloser Flüssigkeiten blieb unverändert. Schon früher[5]) hatten dieselben Forscher beim Einbringen eines gläsernen Viskosimeters zwischen die Kondensatorbelegungen, ähnlich wie König, einen minimalen Effekt von der Größenordnung der Messungsfehler gefunden, obwohl sie Felder bis zu 17000 Volt/cm verwendeten.

Aus dieser kurzen Zusammenstellung geht hervor, daß ein Einfluß des elektrischen Feldes nur in denjenigen Versuchen beobachtet wurde, in welchen die untersuchten Flüssigkeiten unmittelbar die Elektroden berührten. Den Umstand, daß die Durchflußmethode durch gläserne Kapillaren, welche zweifellos die genaueste ist, kein positives Resultat ergibt, versuchte Pochettino durch Schwächung des elektrischen

1) Die Arbeit wurde am 4. Februar 1935 der Polnischen Akademie der Wissenschaften in Krakau vorgelegt.

2) W. König, Wied. Ann. **25**, 624, 1885.

3) A. W. Duff, Phys. Rev. **4**, 23, 1896.

4) G. Quincke, Wied. Ann. **62**, 1, 1897.

1) Pochettino, Rend. R. Acc. dei Lincei (5) **12**, 2 Sem. 363, 1903.

2) Ercollini, Il Nuovo Cimento **5**, 249, 1903.

3) Pacher und Finazzi, Atti R. Ist. Veneto die Scienze, Lettere ed Arti **59**, 389, 1900.

4) Herzog, Kudar und Paersch, Physik. Zeitschr. **35**, 446, 1934.

5) Herzog, Kudar und Paersch, Naturw. **21**, 661, 1933.

Feldes im Innern der Kapillare zu erklären. Die Ionen, die immer, wenn auch in geringer Zahl, in der Flüssigkeit enthalten sind, bewegen sich unter der Einwirkung des Feldes in entgegengesetzter Richtung und setzen sich, da sie sich nicht entladen können, an den Wänden der Kapillare an. Die Felddlinien enden in diesen Ionen, so daß im Innern die Feldintensität minimal ist.

Der Überlegung Pochettinos kann man eine gewisse Berechtigung nicht absprechen, obwohl man andererseits, wenn sich die Elektroden unmittelbar in der Flüssigkeit befinden, Elektrolyse befürchten muß. Mit der Ionenbewegung verbundene Konvektionsströme können den Charakter des Vorgangs vollkommen verändern. Eine weitere, schwer einzuschätzende Fehlerquelle in derartigen Messungen ist die Elektrostriktion, welcher die gläsernen Kapillaren in starken elektrischen Feldern unterliegen.

§ 2.

Um diese Fehlerquelle auszuschließen, entschloß ich mich zur Anwendung der besonders einfachen und genauen Durchflußmethode. Die gläserne Kapillare ersetzte ich jedoch durch ein Metallröhrchen, durch dessen Mitte ich einen Draht hindurchzog. Auf diese Art vermied ich nicht nur den Fehler, welchen Pochettino an den Kapillarmethoden bemängelte, sondern beseitigte auch, da sich kein fester Isolator im Feld befand, die Gefahr der Elektrostriktion. Bei Benutzung einer homogenen Metallröhre vermied ich auch die Verwendung von Kitten und konnte daher verhältnismäßig reine Flüssigkeiten verwenden, ohne ein Ausspülen von Ionen aus dem Kitt zu befürchten.

Die Einzelheiten des auf diese Weise konstruierten, sehr einfachen Viskosimeters sind aus Fig. 1 ersichtlich.

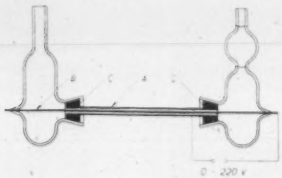


Fig. 1.

Die Metallteile der Vorrichtung sind mit dicken Linien gezeichnet, die übrigen sind aus Glas. A ist ein kupfernes Röhrchen von 2 mm lichtem Durchmesser, seine Länge beträgt 24 cm. Die Konusschliffe CC aus Messing sind den gläsernen Teilen des Apparates angepaßt, sie wurden nicht eingefettet. In der Mitte von A ist ein vernickelter Stahldraht B von 1 mm Durchmesser angebracht. An beiden Enden von B sind Platindrähte angelötet, welche so ins Glas eingeschmolzen sind, daß sich der Draht B möglichst genau in der Mitte des Röhrchens befindet.

Die zentrische Lagerung von B bereitet bei diesen Ausmaßen des Viskosimeters gewisse Schwierigkeiten. Am bequemsten ist es, das Viskosimeter, ein Galvanometer und einen Widerstand von der Größenordnung 100000 Ω hintereinanderzuschalten, so daß im Falle einer Berührung von A und B der Kontaktwiderstand bedeutend kleiner als der Gesamtwiderstand ist. Während des Einschmelzens von B muß man ständig das Galvanometer beobachten.

Die Röhre A und der Draht B werden mit den zwei Polen einer Spannungsquelle verbunden; auf diese Weise entsteht im Innern der Röhre ein zur Strömungsrichtung der Flüssigkeit senkrechtes Feld von radialer Struktur. Bei Verwendung von Spannungen von 0 bis 220 Volt änderte ich die Feldstärke innerhalb der Grenzen von 0 bis 4400 Volt/cm. Die in den Tabellen zusammengestellten Versuchsergebnisse, bei welchen die Feldstärke nicht angegeben ist, beziehen sich auf Felder von der Intensität von 2200 Volt/cm.

Die Durchflußzeiten wurden abwechselnd ohne und mit angelegter Spannung gemessen. Alle Messungen wurden bei einer Zimmertemperatur von 17° bis 19° C ausgeführt. Innerhalb dieser Grenzen wurde kein deutlicher Einfluß der Temperatur auf den untersuchten Effekt beobachtet.

Die durchschnittliche Durchflußgeschwindigkeit schwankte zwischen 3 cm/sec für Äthyläther und 0,5 cm/sec für Anilin.

§ 3.

Polare aliphatische Flüssigkeiten.

1. Äthyläther.

Ich begann die Messungen mit der Flüssigkeit, welche von den von Herzog, Kudar und Paersch untersuchten Substanzen den größten Effekt aufweist. Tatsächlich beobachtete ich bei Verwendung des Präparates der Firma Schuchardt „wasserfrei über Natrium destilliert, für analytische Zwecke" im elektrischen Feld eine Zunahme der Durchflußzeit von $\Delta = 10$ Proz. Dasselbe Präparat ergab jedoch, im Wechselfeld untersucht, bei der Frequenz von 500, wie auch von 50 sec^{-1} das Resultat von $\Delta = 0$ Proz. Infolgedessen lag die Vermutung nahe, daß der Effekt von der Ionenwirkung herrührt und deshalb von der Reinheit des Präparates in hohem Maße abhängig ist. Tatsächlich ergab dasselbe Präparat, nachdem ich es 2 Wochen lang über Natrium getrocknet und unmittelbar vor der

Messung abdestilliert hatte, auch im konstanten Feld keinen Effekt. Beim Versetzen des Äthers mit geringen Mengen Wasser beobachtete ich wieder einen allmählich anwachsenden Effekt, wie aus folgender Tabelle ersichtlich ist.

Präparat	Δ
Getrockneter Äthyläther	0
mit 0,2 Proz. Wasser	+ 4 Proz.
„ 0,4 „ „	+ 8 „
„ 0,8 „ „	+ 11 „
„ 1,2 „ „	+ 12 „

Es ist interessant, daß der Effekt nur bis zu einer gewissen Grenze anzuwachsen scheint. Leider erlaubt es die geringe Löslichkeit des Wassers in Äthyläther nicht, den Vorgang bei größerer Konzentration zu verfolgen.

Bei gegebener Konzentration des Zusatzes ist Δ, bei Äthyläther innerhalb der Grenzen von 0 bis ungefähr 3500 Volt/cm, eindeutig durch die Feldstärke bestimmt. In stärkeren Feldern werden die Ergebnisse infolge der rasch fortschreitenden Elektrolyse und des Einfangens der Ionen

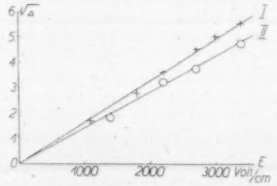


Fig. 2[1]).

durch das Feld unbestimmt. Für schwächere Felder ist Δ annähernd dem Quadrate der Feldintensität proportional, wie aus Fig. 2 zu ersehen ist.

2. Azeton.

Ausgangsmaterial: „Acetonum purum" der Firma Grodzisk, über $CaCl_2$ aufbewahrt und von diesem abdestilliert. Zusatz von Wasser ruft in Azeton einen ähnlichen, wenn auch beträchtlich geringeren Effekt hervor.

Reines Azeton	0
mit 0,3 Proz. Wasser	0
„ 0,9 „ „	+ 2 Proz.
„ 1,5 „ „	+ 4 „
Dieselbe Lösung über Nacht im Viskosimeter belassen	+ 1 „

1) Mit I und II ist der käufliche, aus zwei verschiedenen Flaschen entnommene Äthyläther bezeichnet.

Die verhältnismäßig große Leitfähigkeit der Lösung von Wasser in Azeton ließ die Durchführung der Messungen bei höheren Konzentrationen nicht zu.

Dank der großen Löslichkeit verschiedener Salze in Azeton konnten einige Lösungen von KJ in Azeton untersucht werden. Mit Rücksicht auf die große Leitfähigkeit beschränkte ich mich auf minimale Konzentrationen. Es wurde eine 2prozentige Lösung hergestellt und tropfenweise dem untersuchten Präparat zugesetzt. Lösungen von den Konzentrationen 0,002 Proz, 0,006 Proz. und 0,026 Proz. ergaben das Resultat $\Delta = 0$. Wie aus der Leitfähigkeit gefolgert werden konnte, war die Zahl der Ionen in diesen Lösungen von derselben Größenordnung wie in den untersuchten Lösungen von Wasser in Azeton von größerer Konzentration. Offensichtlich spielt bei diesem Effekt die Art der Ionen eine ebenso wesentliche Rolle wie die Art des Lösungsmittels.

Andere polare aliphatische Flüssigkeiten ergaben eine ähnliche, mit der Verunreinigungsmenge wachsende Zunahme der Durchflußzeit.

3. Chloroform.

Präparat.	Δ
Merck „pro analysi etwa 1 Proz. abs. Alkohol enthaltend", aus einer frisch geöffneten Flasche	+ 6 Proz.
Dasselbe, früher geöffnet	+ 9 „
Dieselbe Sorte der Firma Schuchardt, früher geöffnet	+ 9 „
Dasselbe, mit Wasser gesättigt ...	+ 12 „

4. Methylenchlorid.

Schuchardt „purum"	+ 9 Proz.
Dasselbe, mit Wasser gesättigt	+ 10 „

5. Nitromethan.

Schuchardt	+ 6 Proz.
Dasselbe, mit Wasser gesättigt	+ 6 „

Polare aromatische Flüssigkeiten.

Es ist charakteristisch, daß alle untersuchten aromatischen Flüssigkeiten im Gegensatz zu den aliphatischen $\Delta \leq 0$ ergaben.

1. Anilin.

Schuchardt	− 6 Proz.
Dasselbe, zweimal destilliert	− 1 „

2. o-Nitrotoluol.

Schuchardt	− 5 Proz.

3. Nitrobenzol. Δ

Schuchardt „purissimum"	0
Dasselbe, mit Wasser gesättigt, 0.3 Proz Wasser enthaltend[1])	0
Technisches	— 6 Proz.

4. Toluol.

C. A. F. Kahlbaum „rein"	0
Dasselbe, mit Wasser gesättigt	0

5. Xylol.

de Haen „chem. rein"	0
Dasselbe, mit Wasser gesättigt	0

Mit Rücksicht auf die verhältnismäßig bedeutende Leitfähigkeit der Mehrzahl der untersuchten aromatischen Verbindungen könnte es den Anschein haben, als ob die Verminderung der Viskosität im elektrischen Felde von der Erwärmung der Flüssigkeiten durch den elektrischen Strom herrühre. Doch weisen die beispielsweise unten zusammengestellten Durchflußzeiten für o-Nitrotoluol darauf hin, daß die Viskosität sofort nach dem Ausschalten der Spannung zum früheren Wert zurückkehrt, was die Möglichkeit eines Wärmeeffektes ausschließt.

Feldintensität	Durchflußzeit
2200 Volt/cm	202,5 Sek.
0 „	212,8 „
2200 „	202,0 „
0 „	212,4 „
2200 „	202,0 „
0 „	212,6 „

Dipollose Flüssigkeiten.

Die drei untersuchten dipollosen Flüssigkeiten ergaben in Übereinstimmung mit den Ergebnissen von Herzog, Kudar und Paersch das Resultat $\Delta = 0$.

1. Benzol.

Merck „pro analysi"	0
Dasselbe, mit Wasser gesättigt, 0.06 Proz. Wasser enthaltend	0

2. Tetrachlorkohlenstoff.

Merck „pro analysi"	0
Dasselbe, mit Wasser gesättigt	0

3. Schwefelkohlenstoff.

Merck „pro analysi"	0
Dasselbe, mit Wasser gesättigt, 0,76 Proz. Wasser enthaltend	0

[1]) Alle Angaben über die Löslichkeit des Wassers sind den Landolt-Börnsteinschen-Tabellen entnommen.

§ 4.

Will man einen Mechanismus der Einwirkung eines elektrischen Feldes auf die Viskosität der Flüssigkeiten vermittels Ionen angeben, so muß man nicht nur die Rolle der Dipole des Lösungsmittels in Betracht ziehen, sondern auch gleichzeitig erklären, warum man unter gewissen Bedingungen eine Zunahme, unter anderen eine Abnahme der Viskosität beobachtet.

Infolgedessen entfällt z. B. auch die Möglichkeit, den Effekt auf das Ansetzen der entstandenen gasförmigen Produkte der Elektrolyse an die Elektroden zurückzuführen. Dies würde eine Verkleinerung des Querschnitts des Röhrchens und daher eine scheinbare Zunahme der Viskosität hervorrufen. Derartige Erscheinungen können jedoch in keinem Fall den Durchfluß beschleunigen.

Da der Mechanismus der inneren Reibung in Flüssigkeiten bisher noch nicht völlig aufgeklärt ist, müssen wir uns vorläufig auf qualitative Überlegungen beschränken. E. N. da Ç. Andrade[1]) erklärt die Viskosität der Flüssigkeiten durch Bildung von unbeständigen Molekülkomplexen. Hauptsächlich auf diese Art kommt der Austausch des Bewegungsmoments aneinanderlagernder Flüssigkeitsschichten zustande. Die allgemeine Tendenz der Molekularkräfte ist es, die potentielle Energie durch Annäherung und entsprechende Orientierung auf ein Minimum zu reduzieren und damit die für die Bildung der Molekülkomplexe günstigsten Bedingungen zu schaffen. Die Wärmebewegung wirkt jedoch dieser Tendenz entgegen. Daraus erklärt sich die Verringerung der Viskosität mit steigender Temperatur. Analog könnte man die Verringerung der Viskosität im elektrischen Felde darauf zurückführen, daß die sich in polaren Flüssigkeiten bewegenden Ionen durch die Orientierung der Dipole des Lösungsmittels Störungen hervorrufen und der für die Bildung von Molekülkomplexen günstigsten Konfiguration entgegenwirken.

Der Transport des Bewegungsmoments durch Moleküle, welche aus einer Schicht in die andere übergehen, spielt, wenn er auch in Gasen die Ursache der Viskosität bildet, in Flüssigkeiten, nach Andrade, mit Rücksicht auf die maximale Diffusionsgeschwindigkeit, nur eine untergeordnete Rolle. Bei den verhältnismäßig bedeutenden Ionengeschwindigkeiten im elektrischen Feld darf man jedoch diesen Faktor nicht vernachlässigen. Zwar ist die Masse der Ionen verschwindend klein im Vergleich zur Masse des Lösungsmittels, es ist jedoch bekannt, daß die Ionen in

[1]) E. N. da C. Andrade, Phil. Mag. 17. 497 und 698, 1934.

polaren Lösungsmitteln in der Mehrzahl der Fälle solvatisiert werden. Dabei entstehen manchmal Molekülkomplexe mit einigen zehn Molekülen des Lösungsmittels[1]). Der Transport des Bewegungsmoments senkrecht zur Strömungsrichtung bewirkt eine Zunahme der Viskosität.

Der Einfluß des elektrischen Feldes auf die Viskosität der Flüssigkeiten dürfte auf Überlagerung dieser zwei einander entgegengesetzten Effekte zurückzuführen sein. Darüber, welcher von ihnen überwiegt, wird die Molekularstruktur der untersuchten Flüssigkeit entscheiden. In dem verschiedenen Verhalten der aliphatischen und der aromatischen Verbindungen ist eine gewisse Gesetzmäßigkeit angedeutet, jedoch liegen noch zu wenig experimentelle Ergebnisse vor, um eine Verallgemeinerung dieser Regel zu erlauben. Daher ist der Charakter der obigen Folgerungen vorläufig noch als provisorisch anzusehen.

Es sei mir gestattet, Herrn Prof. Dr. K. Zakrzewski für die Anregung und sein wohlwollendes Interesse an dieser Arbeit meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Kraków, Polen, Physikalisches Institut der Universität.

(Eingegangen 10. Mai 1935.)

1) R. Hofmann (Zeitschr. f. Phys. **92**, 759, 1934), der die Bewegung von Flüssigkeit im elektrischen Feld mit ganz anderen Methoden untersuchte, bemerkte gleichfalls einen ausgeprägten Einfluß der Dipole und deutete ihn auf ähnliche Weise.

BESPRECHUNGEN.

H. Blasius, Mechanik III. Teil: Kinematik, Dynamik, Hydraulik. 8°. XII und 265 S. Mit 192 Abb. Hamburg 1935. Boysen & Maasch. Geh. RM 6.—, geb. RM 7.50.

Auch in diesem Buch bringt der Verfasser wie in seinen früheren Lehrgängen (Wärmelehre, Statik, Elastizität und Festigkeit) den Stoff dem Lernenden an Hand einer großen Reihe von durchgerechneten Zahlenbeispielen nahe und entwickelt erst aus diesen heraus die allgemeinen Begriffe und Sätze. Diese von dem Verfasser als Studienrat an den Technischen Staatslehranstalten zu Hamburg entwickelte Methode, die er den „quasihistorischen Weg" nennt, ist ohne Zweifel für alle Lernenden mit vorwiegend praktischer und anschaulicher Veranlagung eine große Hilfe. Doch darf nicht verkannt werden, daß damit die Gefahr verbunden ist, daß die großen Linien verdeckt bleiben und der Überblick über das Ganze nur schwer zu erlangen ist. Auf alle Fälle jedoch bildet dieses Buch wie seine Vorgänger eine wichtige Ergänzung des vorhandenen Schrifttums.

R. Hermann.

Röntgenoskopie und Elektronoskopie von dispersen Systemen, Fäden, Filmen und Grenzschichten. Sonderheft der Kolloid-Zeitschrift. Bd. 69, Heft 3. Herausgegeben von Prof. Wo. Ostwald. Hauptvorträge, gehalten auf der X. Hauptversammlung der Kolloid-Gesellschaft in Hannover, September 1934. Dresden 1935. Theodor Steinkopff. Kart. RM 9.—.

Das vorliegende Heft umfaßt die Vorträge, die auf der 10. Hauptversammlung der Kolloid-Gesellschaft in Hannover gehalten wurden. Wo. Ostwald weist zunächst in einem einleitenden Vortrag auf die große Bedeutung hin, die die Entwicklung der Röntgenoskopie und Elektronoskopie für die feinstrukturelle Aufklärung kolloider Substanzen und Systeme gebracht hat. Doch auch die Kolloidwissenschaft hat der Röntgenoskopie nicht geringere Anregungen gebracht in Form mancher neuer und unerwarteter Erscheinungen. E. Schiebold gibt einen überaus wertvollen Überblick (unter Heranziehung und Anführung von nicht weniger als 154 Literaturstellen) über die Grundlagen der Röntgenoskopie difformer und disperser Systeme. Es werden insbesondere die Röntgen- und Elektroneninterferenzen an kristallinen Systemen verschiedenen Dispersitäts- und Difformationsgrades sowie dann die Interferenzen an nichtkristallinen Stoffen und von Übergangszuständen zwischen kristalliner und amorpher Materie besprochen und ihre Bedeutung für die Kolloidwissenschaft dargelegt. R. Brill behandelt die Frage der Teilchengrößenbestimmungen mit Röntgen- und Elektronenstrahlen, die besonders für Messungen an sehr kleinen Teilchen von großer Bedeutung sind. Weitere ausgezeichnete zusammenfassende Übersichtsvorträge mit neueren Ergebnissen geben R. Fricke über Röntgenoskopie (und Elektronoskopie) anorganischer Gele, und F. Halle über Röntgenoskopie organischer Gele. W. T. Astbury behandelt im Speziellen die Röntgenoskopie von Proteinfasern, U. Hoffmann die Röntgenoskopie lamellardisperser Systeme, E. Saupe die röntgenspektrographischen Strukturuntersuchungen an biologischen Objekten und menschlichen Körpergeweben und F. Wever die Röntgenuntersuchung von Verformungstexturen metallischer Werkstoffe. Besondere Erfolge konnten auf dem Gebiete der Strukturuntersuchung von Grenzschichten erzielt werden, worüber E. Rupp und E. Brüche (Elektronenmikroskop) berichten, und von besonderer Bedeutung ist auch die Methode der Elektronenbeugung in ihrer Anwendung auf das Studium organischer Verbindungen geworden, die J. J. Trillat behandelt.

Das Buch kann Physikern und Chemikern ganz besonders empfohlen werden. Die Wiedergabe der Abbildungen und Diagramme ist ausgezeichnet.

H. Erbring.

Röntgens Briefe an Zehnder. Von Dr. Ludwig Zehnder. 198 S. Zürich, Leipzig und Stuttgart 1935. Verlag Rascher u. Cie. RM 4.—.

Wir sind dem Verfasser dankbar, daß er uns diese in der Züricher Zentralbibliothek verwahrten Briefe zugänglich gemacht hat. Bei einer menschlich

und wissenschaftlich so großen Persönlichkeit wie Röntgen gewinnen auch Gelegenheitsbriefe Bedeutung. Daß dabei manche Bemerkungen in die Öffentlichkeit gelangen, deren Preisgabe Röntgen gewiß nicht gebilligt hätte, ist bei einer derartigen Briefpublikation wohl unvermeidlich.

Der erste Teil der Sammlung betrifft die Gießener und erste Würzburger Zeit Röntgens und enthält mancherlei gute Ratschläge an den damaligen Assistenten Zehnder über seine akademische Laufbahn und die ihr entgegenstehenden Schwierigkeiten.

Der zweite Teil enthält nur einen Brief (von Zehnder schon 1933 veröffentlicht, hier als Autograph wiedergegeben), den Röntgen dem Freunde als Dank für seinen Glückwunsch zur Entdeckung der X-Strahlen geschrieben hat. Wir können nicht umhin, einen Passus daraus zu zitieren:

„Ich hatte von meiner Arbeit niemand etwas gesagt; meiner Frau teilte ich nur mit, daß ich etwas mache, von dem die Leute, wenn sie es erfahren, sagen würden: ‚Der Röntgen ist wohl verrückt geworden.' Am 1. Januar verschickte ich die Separatabzüge, und nun ging der Teufel los! Die Wiener Presse blies zuerst in die Reklametrompete und die anderen folgten. Mir war nach einigen Tagen die Sache verekelt; ich kannte aus den Berichten meine eigene Arbeit nicht wieder."

Zu einer viel späteren Zeit (15. Mai 1921) spricht Röntgen von dem „infamen Gerücht, er hätte die X-Strahlen nicht selbst gefunden". Wir weisen auf die Stelle hin, verlieren aber über derartigen Unsinn kein Wort. Vom 21. Februar 1896 stammt die Bemerkung: „Von allen Ehrenbezeigungen, die mir zuteil werden, haben Sie gar keinen Begriff; ich bin schon ganz ausgequetscht, was Höflichkeiten und Dankesbezeigungen anbetrifft und möchte es gern einmal mit Grobheiten zur Abwechselung probieren."

Herr Zehnder ist der Meinung, daß Röntgen seine Entdeckung mit einer von Zehnder näher bezeichneten Hittorfschen Röhre (S. 48 des Buches) gemacht habe und begründet dies an anderer Stelle (Umschau, März 1935) durch eine persönliche Mitteilung Röntgens. Dagegen sucht Herr J. Stark (diese Zeitschrift S. 280 des laufenden Jahrgangs) durch Abdruck von Institutsbriefen aktenmäßig zu begründen, daß Röntgen seine Entdeckung mit einer bei Müller-Unkel bestellten Lenard-Röhre gemacht haben müsse. Wir halten uns an die Worte Röntgens in seiner ersten klassischen Mitteilung: „Läßt man durch eine Hittorfsche Vakuumröhre oder einen genügend evakuierten Lenardschen, Crookesschen oder ähnlichen Apparat die Entladungen eines größeren Ruhmkorff gehen . . ." An Röntgens Worten ist nicht zu drehen und deuteln. Er hat also alle genannten Röhren auf die Entstehung der X-Strahlen geprüft. Daß er das Phänomen zuerst an der Glaswand entdeckt hat, geht aus Nr. 13 der ersten Mitteilung hervor, sowie aus dem schon genannten Briefe an Zehnder vom 21. Februar 1896:

„Ich habe nämlich gefunden, daß die X-Strahlen nicht nur in Glas entstehen, sondern in allen festen (und wahrscheinlich auch flüssigen, vielleicht auch gasförmigen) Körpern, die von den Kathodenstrahlen getroffen werden."

Der dritte Teil faßt die Briefe nach der Entdeckung der X-Strahlen bis zu Röntgens Tode am 10. Februar 1923 zusammen. Einige Zeit war Zehnder abermals Röntgens Assistent, diesmal in Würzburg. Es folgt Röntgens Übersiedelung nach München. Viele Briefe betreffen die weitere akademische Laufbahn von Zehnder, den Röntgen als a. o. Professor für angewandte Physik nach München oder als Mitarbeiter an das Deutsche Museum zu ziehen wünschte. Wir haben hier die Dokumente einer über 30 Jahre währenden Freundschaft vor uns, die sich auch auf die beiderseitigen Frauen erstreckte. Eine vorübergehende Abkühlung des Verhältnisses kommt in dem vorliegenden Briefwechsel selbst zur Sprache. Es ist rührend zu lesen, wie Röntgen in einem Brief vom 15. Mai 1921 auf allerlei angesammelte Empfindlichkeiten Zehnders antwortet, ohne selbst im geringsten empfindlich zu werden, in eingehender Aussprache von Freund zu Freund.

Mit der ihm eigenen Offenheit, aber immer mit warmem Wohlwollen, warnt Röntgen des öfteren den Freund vor nichtfundierten Spekulationen. Ob er nicht auch vor der Veröffentlichung des letzten Teiles dieses Buches, der „Renaissance der klassischen Physik", gewarnt hätte, welcher sich nun unter den Fittichen des Röntgenschen Namens ans Licht wagt? Das Buch würde einheitlicher und objektiver wirken, wenn ihm dieser Schlußteil fehlen würde.

Auf S. 173 lesen wir: „Er starb . . . am 10. Februar 1923, nach ärztlichen Berichten an Unterernährung, die er sich selbst auferlegte, um in der Not anderen ein Beispiel zu geben." Diese Worte sind nach dem Zeugnis der behandelnden Ärzte nur teilweise richtig. Der Grund des Todes war eine Darmerkrankung, die in den letzten Tagen seines Lebens rapid fortschritt und zu einem plötzlichen Versagen der Herztätigkeit führte. Es ist richtig, daß Röntgen sich besonders im Kriege weitgehende Entbehrungen auferlegt hatte; aber mit dem schließlichen Ende hatten diese unmittelbar nichts zu tun.

A. Sommerfeld.

NACHRICHTEN.

Habilitiert: An der Technischen Hochschule Stuttgart der Assistent am Laboratorium für physikalische Chemie Dr. G. Schmid für physikalische und Elektrochemie, Dr. Otto Erbacher für Chemie an der Universität Berlin.

Ehrung: Der ord. Prof. für Physik an der Universität Leipzig Dr. Dr. h. c. Peter Debye wurde zum Ehrendoktor der Universität Oxford ernannt, ferner verlieh ihm die Amsterdamer Akademie die Lorentz-Medaille.

Ernannt: Dr. H. Ertel zum Observator bei dem Meteorologischen Institut der Universität Berlin.

In den Ruhestand: Der ord. Professor für Wärmewirtschaft an der Bergakademie zu Freiberg i. Sa. und Direktor des Braunkohlenforschungsinstitutes daselbst Dipl.-Ing. Fritz Seidenschnur, ord. Professor der theoretischen Physik Geh. Hofrat Dr. Arnold Sommerfeld an der Universität München.

Gestorben: Der frühere ord. Professor der Mathematik an der Universität Tübingen Dr. Alex. v. Brill.

Für die Schriftleitung verantwortlich Prof. Dr. P. Debye in Leipzig. — Verlag von S. Hirzel in Leipzig. DA.: 1400. — Druck: Bibliographisches Institut AG., Leipzig.